Wechselwirkung von Kalium und Stickstoff mit einer Fe(111)-Oberfläche

Soon-Bo Lee

1981

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546818_0048

Wechselwirkung von Kalium und Stickstoff mit einer Fe(111)-Oberfläche

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von

SOON-BO LEE
aus Cheju/Korea
1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. G. Ertl
2. Prof. Dr. H. Knözinger

Tag der mündlichen Prüfung: 23.02.1981

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom März 1978 bis Januar 1981 am Physikalisch-Chemischen Institut der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Leitung von Prof. Dr. G. Ertl durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Ertl bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sein stetes Interesse am Fortgang der Experimente sowie für viele wertvolle Ratschläge und Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

Mein Dank gilt ferner Herrn Dr. M. Weiss für die gute Zusammenarbeit, sowie allen Mitarbeitern unserer Gruppe für ihre freundliche Hilfsbereitschaft und viele Diskussionen

Den Mitarbeitern von Elektronik-Labor und feinmechanischer Werkstatt bin ich für die gute Zusammenarbeit dankbar.

Inhaltsverzeichnis Seite

1. Einleitung 1

2. Untersuchungsmethoden 5
2.1 Allgemeines 5
2.2 Beugung niederenergetischer Elektronen 7
2.3 Auger-Elektronenspektroskopie 10
2.4 Änderung der Elektronenaustrittsarbeit 14
2.5 Thermische Desorptionsspektroskopie 16

3. Experimenteller Aufbau 21
3.1 UHV-System 21
3.2 Probenhalterung und Heizung 24
3.3 Probenherstellung und Oberflächenreinigung 25

4. Adsorption von Kalium an der Fe(111)-Oberfläche 27
4.1 Vorbemerkungen 27
4.2 AES-Messungen 28
4.3 LEED-Untersuchungen 28
4.4 Thermische Desorptionsspektroskopie 31
4.5 Änderung der Elektronenaustrittsarbeit 34
4.6 Diskussion 38
4.6.1 Berechnung des Dipolmoments adsorbierter Alkalimetallatome anhand eines einfachen geometrischen Packungsmodells 38
4.6.2 Änderung der Austrittsarbeit 43
4.6.3 Bindungsenergie 48
4.6.4 LEED 50

5. Der Einfluß von präadsorbiertem Kalium auf die Stickstoffadsorption an der Fe(111)-Oberfläche 52
5.1 Dissoziative Adsorption des Stickstoffs 52

5.1.1 Vorbemerkungen 52
5.1.2 AES-Untersuchungen 53
5.1.2.1 Der Einfluß von präadsorbiertem Kalium auf die Adsorptionsgeschwindigkeit 53
5.1.2.2 Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsgeschwindigkeit 61
5.1.3 LEED-Untersuchungen 66
5.1.4 Änderung der Elektronenaustrittsarbeit 68
5.1.5 Der Einfluß von präadsorbierten Stickstoff auf die Kaliumadsorption 72
5.1.5.1 Änderung der Elektronenaustrittsarbeit 72
5.1.5.2 Thermische Desorptionsspektroskopie 74
5.2 Untersuchungen zur molekularen Adsorption von Stickstoff 76
5.2.1 Vorbemerkungen 76
5.2.2 Änderung der Elektronenaustrittsarbeit 76
5.2.2.1 Molekulare N_2-Adsorption an der reinen Oberfläche 76
5.2.2.2 Molekulare N_2-Adsorption an der K-vorbelegten Oberfläche 84
5.2.3 Thermische Desorption 87
5.2.3.1 An der reinen Oberfläche 87
5.2.3.2 An der K-vorbelegten Oberfläche 89
5.2.4 LEED-Untersuchungen 107
5.2.5 Bestimmung des Haftkoeffizienten aus der Austrittsarbeitsänderung 108
5.3 Diskussion 110
5.3.1 Koadsorptionsschicht von Kalium und Stickstoff 110
5.3.2 Molekular adsorbierter Stickstoff 119
5.3.3 Kinetik der Adsorption 126
5.3.4 Das Geschwindigkeitsgleichungssgstem der dissoziativen Adsorption an der K-promotierten Fe-Oberfläche 139

6. Die Wasserstoffadsorption an der K-promotierten Fe(111)-Oberfläche 148

7. Der Einfluß des adsorbierten Wasserstoffs auf die Stickstoffadsorption 154

8. Die Rolle des Kaliums und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der NH_3-Synthese 158

9. Zusammenfassung 161

10. Literaturverzeichnis 165

1. Einleitung

Das wichtigste technische Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak ist die Synthese aus den Elementen unter Verwendung von promotierten Eisenkatalysatoren, in denen das metallische Eisen durch Zusätze an schwerreduzierbaren Oxiden anderer Metalle aktiviert ist. Diese Reaktion als das klassische Beispiel einer heterogenen Katalyse war seit ihrer Entwickelung in den Jahren um 1910 bis heute Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Dazu existiert eine Reihe von Übersichtsartikeln (1-6). Trotz unzähliger Arbeiten wußte man recht wenig über den genauen Ablauf der Reaktion. In seinem Artikel "Fifty Years of Progress in the Study of the Catalytic Synthesis of Ammonia" schloß Emmett aus bisher einander widersprechenden Arbeiten folgendes: Die Chemisorption des Stickstoffs an promotierten Eisenkatalysatoren ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Ammoniaksynthese, aber dennoch bleibt die Frage, welcher Natur der adsorbierte Stickstoff ist. Eisen ist der eigentlich aktive Bestandteil der Katalysatoren, Al_2O_3 als struktureller Promotor stabilisiert die innere freie Oberfläche, wohingegen K_2O nicht zur Vergrößerung der Oberfläche beiträgt, dafür aber zur Steigerung der spezifischen Aktivität. Der Grund der Aktivität von K_2O ist noch weiterhin unklar.

Der Mangel der "klassischen" Katalyseuntersuchungen bestand darin, daß nur mehr oder weniger indirekte Untersuchungsmethoden zur Verfügung standen, hingegen keine oberflächenempfindlichen Spektroskopien um die Natur und die Konzentration der adsorbierten Spezies zu charakterisieren. Es wird somit klar, daß nur unmittelbare Oberflächenuntersuchungen mit neuentwickelten physikalischen Methoden im Ultrahochvakuum wie AES, LEED, TDS, Austrittsarbeitsmessungen, XPS,UPS zur Klärung der elementaren

Schritte der NH_3-Synthese auf eindeutige Weise beitragen können. Ertl, Weiss, Boszo und Grunze waren die ersten, die unter Einsatz dieser modernen Methoden die Stickstoff-, Wasserstoff- und Ammoniakadsorption an Fe(100),(111),(110)-Einkristalloberflächen untersuchten (8-17). Auf der anderen Seite konnten die Untersuchungen bis in den Bereich höherer Drücke ausgedehnt werden (18-22). So konnten sie folgende Aufschlüsse über die Elementarschritte der Ammoniakbildung gewinnen:

(1) Der irreversibel gebundene Stickstoff oberhalb 200 K ist atomarer Natur
(2) Die dissoziative Stickstoffadsorption läßt Oberflächennitride entstehen
(3) Eine definierte Zwischenstufe des fortschreitenden NH_3-Zerfalls, die sich in UPS durch Ionisationspotentiale von -5.2 und -8.4 eV auszeichnet und im LEED-Bild eine 2x2-Struktur hervorruft, ließ sich eindeutig als NH(ad) identifizieren
(4) Die dissoziative Stickstoffadsorption an der Fe(111)-Fläche im stöchiometrischen Gemisch bei einem Gesamtdruck von einer Atmosphäre ist eindeutig der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Synthese.

Die industriellen Katalysatoren werden aus Fe_3O_4 mit Promotorzusätzen wie Al_2O_3, K_2O, CaO und häufig auch Cr_2O_3, SiO_2, MgO hergestellt (4). Die Promotorzusätze sind jedoch im Oberflächenbereich stark angereichert, was bereits 1937 Emmett und Brunauer (23,24) durch Adsorptionsmessungen indirekt und jüngst Ertl und Thiele (18) direkt durch XPS-Untersuchungen zeigen konnten.

Die als Aktivatoren zugesetzten Metalloxide lassen sich hinsichtlich ihrer spezifischen Wirkung im wesentlichen in zwei Gruppen unterteilen:

a) Strukturelle Stabilisatoren wie Al_2O_3,MgO,SiO_2.CaO
b) Sogennante elektronische Verstärker wie K_2O, Na_2O

Der Mechanismus der Promotorwirkung der strukturellen Aktivatoren ist dabei weitgehend aufgeklärt. Das Aluminiumoxid bildet mit dem Eisenoxid eine Verbindung $FeAl_2O_4$ vom Spinelltyp (3,4,6). Fe_3O_4 selbst besitzt eine inverse Spinellstruktur (26), wobei die Fe^{2+}-Ionen oktaedrisch und die Fe^{3+}-Ionen je zur Hälfte oktaedrisch und tetraedrisch koordiniert sind. Die Al^{3+}-Ionen können statt Fe^{3+}-Ionen in das Gitter eingebaut werden. Sie bevorzugen die Oktaederplätze, so daß im Gleichgewicht nicht nur 50%,sondern 85% des Aluminiums oktaedrisch koordiniert vorliegt (27). Da die Gegenwart gelöster Al^{3+}-Ionen die Diffusionsgeschwindigkeit der Eisenionen im Magnetitgitter herabsetzt, verläuft während des Reduktionsprozesses der Eisenoxidmatrix die Keimbildung rasch im Verhältnis zur Wachstumsgeschwindigkeit der gebildeten Eisenkristallite. Der Katalysator besteht aus kleinen Kristalliten mit einem Teilchendurchmesser von 400-800 Å (27). Die Reduktion des promotierten Magnetits läßt somit viele kleine Eisenkristallite entstehen, was einer hohen inneren Oberfläche des Katalalysators entspricht (28). Unterhalb von 850 °C weist auch das System Fe_3O_4 und $FeAl_2O_4$ eine Mischungslücke auf (29).

Die Wirkung der sogennanten "elektronischen" Verstärker wurde in der Literatur verschiedentlich diskutiert. Das Kalium würde eine Blockierung der N_2-Adsorption durch adsorbiertes NH_3 bzw. unvollständig hydrierte Oberflächenkomplexe verhindern (2,7,24). Hingegen sollten Alkalioxide die Bildung des NH-Oberflächenkomplexes beschleunigen (31). All diese Untersuchungen erbrachten darin Übereinstimmung, daß K_2O die spezifische Aktivität des Eisens selbst erhöht, ansonsten die Ursache der Promotorwirkung dieser Alkalimetalloxidzusätze noch

weithin unklar ist (4,7). Die Parallelität zwischen der K_2O-Konzentration und der spezifischen Aktivität und der damit verbundenen zunehmenden Austrittsarbeitserniedrigung (32) läßt vermuten, daß diese Promotorwirkung eng mit der Änderung der Elektronendichte im Katalysatormetall verknüpft ist. Neuere Untersuchungen von Ozaki u.a (33) fanden eine bedeutend größere Aktivität für einen mit metalischem Kalium promotierten Katalysator als für einen mit K_2O promotierten Katalysator. Auch Ertl, Weiss und Lee (34) haben demonstriert, daß eine K-Vorbelegung eine Beschleunigung der dissoziativen Stickstoffadsorption, des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts der Synthese, um 2-3 Größenordnungen verursacht.

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, die Kinetik und Energetik der Promotorwirkung des Kaliums auf die Geschwindigkeit der N_2-Adsorption an der Eisenoberfläche zu klären. Hierzu wurde zunächst die Adsorption des Kaliums an der reinen Fe(111)-und dann des Stickstoffs an einer K-promotierten Fe(111)-Oberfläche untersucht. Um gleichfalls die Aktivatorwirkung des K_2O in der Ammoniaksynthese näher zu ergründen, wurden Untersuchungen der Wasserstoffadsorption an der K-vorbelegten Fe(111)-Oberfläche durchgeführt. Aussagen über die Natur der Adsorptionsschichten wurden durch Kombination verschiedener Methoden (AES,LEED,TDS,Austrittsarbeitsmessungen) im Ultrahochvakuum erlangt.

2. Untersuchungsmethoden

2.1 Allgemeines

Bei Untersuchungen von Prozessen an Festkörperoberflächen ist man vor allem an Informationen interessiert, die aus den obersten Atomlagen des Festkörpers stammen. Dazu wurden eine Reihe von Elektronenspektroskopieverfahren entwickelt. Die meisten beruhen darauf, daß der Festkörper mit Primärteilchen (Elektronen, Photonen bzw.Molekülen) beschossen wird. Die emittierten oder reflektierten Elektronen werden dann mit Hilfe eines elektrostatischen Linsenssystems hinsichtlich ihrer Energie- und Winkelverteilung analysiert.

Der erfaßte Oberflächenbereich wird durch die mittlere Ausdringtiefe der emittierten Elektronen bestimmt, die stark von ihrer kinetischen Energie abhängt. Bei kinetischen Elektronenenergien zwischen 10 und 1000 eV beträgt die mittlere Ausdringtiefe nur wenige Atomlagen (35,36).

Treffen monoenergetische Elektronen mit der Energie E_p auf eine Metalloberfläche auf, so zeigen die rückgestreuten Elektronen eine Energieverteilung, wie sie schematisch in Abb.2.1 wiedergegeben ist. Man kann die Elektronen nach ihrer Energie in drei Bereiche einteilen die verschiedenen Elementarprozessen zugeordnet werden können:

a) In diesem Bereich finden sich die elastisch gestreuten Primärelektronen, die in der LEED-Methode analysiert werden. Auf der niederenenergetischen Seite des Primärpeaks sind außerdem die sogenannten quasi-

elastischen Elektronen enthalten, die durch die Wechselwirkung mit Phononen Energieverluste in der Größenordnung von 1-300 meV erlitten haben. Diese Verluste werden bei hochauflösender Elektronenenergieverlustspektroskopie untersucht (HREELS).

b) Die inelastisch gestreuten Elektronen in diesem Bereich haben einen Teil ihrer Energie bei der Anregung von Oberflächen- und Volumenplasmonen verloren. Zusätzlich werden auf dem Elektronenuntergrund kleine Peaks beobachtet, die ihre Ursache in der Auger-Elektronenemission besitzen.

c) Hier werden die "wahren sekundären" Elektronen erfaßt, die den größten Teil der rückgestreuten Elektronen ausmachen.

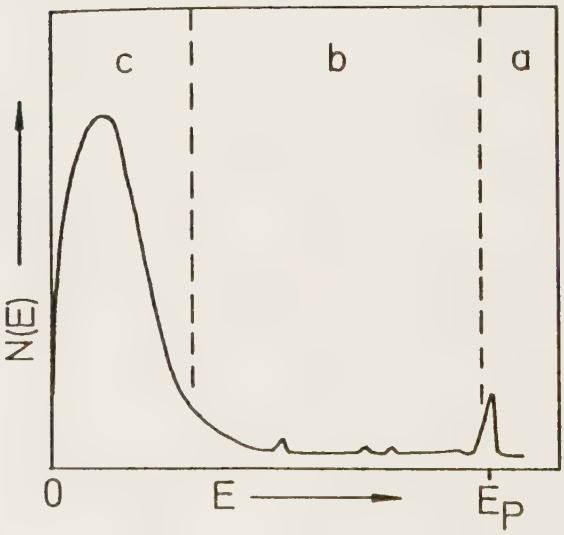


Abb. 2.1 Energieverteilung rückgestreuten Elektronen

2.2 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Um Aussagen über die Anordnung in den untersuchten Oberflächen zu gewinnen, wurde die Methode der Beugung langsamer Elektronen angewandt. Sie wurde erstmals von Davison und Germer 1927 in der Literatur beschrieben (37). Eine ganze Reihe guter Übersichtsartikel (38,39, 40) ist bislang in der Literatur erschienen, weshalb in diesem Rahmen nur die wesentlichen Grundlagen dieses Spektroskopieverfahrens behandelt werden sollten. Die Kurzbezeichnung für diese Methode ist LEED (Low Energy Electron Diffraction).

Ausgehend von der de Broglie-Beziehung kann man einem Elektronenstrahl eine Wellenlänge $\lambda = h/mv$ zuordnen, die in der Größenordnung der Atomabstände in der Oberfläche liegt. Durch Einsetzen der Konstanten erhält man die Wellenlänge $\lambda = (150.4/u)^{1/2}$, wobei u die Energie der Elektronen in Volt bedeutet und die Wellenlänge in Å angegeben ist.

Die Interferenz derartiger Elektronenwellen mit den Oberflächenatomen läßt sich deshalb in ersten Nährung analog der Röntgenbeugung beschreiben (35). Die auf den Kristall auftreffenden Elektronen werden durch eine ebene Welle mit dem Wellenvektor $\vec{K}_o = \frac{2\pi}{\lambda}\vec{S}_o$ beschrieben:

$$\psi = A \exp(i.\vec{K}_o.\vec{r})$$

Dabei ist $\vec{S}_o$ der Einheitsvektor für die Richtung des einfallenden Strahls, λ die entsprechende Wellenlänge.

Nach der kinematischen Theorie(38) wird die Amplitude der in die Richtung $\vec{K} = \frac{2\pi}{\lambda}\vec{S}$ rückgestreuten Welle durch Summation über alle Amplituden der an allen Gitterpukten

rückgestreuten Wellen erhalten:

$$\psi \propto F.G$$
$$F = \sum f(\vec{K}_o, \vec{K})$$
$$G = \sum \exp i(\vec{K}-\vec{K}_o).\vec{R}_j$$

Wobei F der Strukturfaktor ist und G den Gitterfaktor darstellt. Die Ortsvektoren aller Gitterpunkte werden beschrieben durch $\vec{R}_j = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2$. In Phase sind die gestreuten Wellen in Richtung $\vec{K}$, wenn sie Laue-Bedingungen genügen:

$$\vec{a}_1.(\vec{K}-\vec{K}_o) = 2\pi h_1$$
$$\vec{a}_2.(\vec{K}-\vec{K}_o) = 2\pi h_2$$

Die Richtungen der Interferenz Maxima werden mit Hilfe der Laue-Bedingungen bestimmt, wenn die Änderung der Wellenvektoren bei Streuung $\Delta\vec{K}$ gleich einem Vektor des reziproken Gitters $\vec{g}=h_1\vec{a}_1^* + h_2\vec{a}_2^*$ ist. Dabei sind $\vec{a}_1^*$ und $\vec{a}_2^*$ die reziproken Gittervektoren, die mit der Kronecker δ-Funktion $\delta_{ij}=\vec{a}_i.\vec{a}_j$ angegeben werden. Die Funktion hat die Eigenschaft:

$$\delta_{ij}=0 \quad \text{für } i\neq j,$$

$$\delta_{ij}=1 \quad \text{für } i=j$$

Das beobachtete LEED-Bild spiegelt genau das reziproke Gitter der Kristalloberfläche wider. Die Intensität der unter $\vec{K}$-Richtungen erscheinenden Maxima ist durch die Größe des Quadrats des Strukturfaktors F bestimmt.

Führt die Adsorption von Atomen oder Molekülen zu einer geordneten Adsorptionsschicht, deren Einheitszelle von

der des Substrates abweicht, so entstehen im LEED-Beugungsbild zusätzliche Reflexe. Aus ihrer Lage läßt sich auf die Größe und Richtung des Adsorbatgitters relativ zum Grundgitter schließen.

Zur einfachen Kennzeichnung der Adsorbatstruktur wird üblicherweise die Nomenklatur von Wood verwandt (39). Dabei werden die Gittervektoren des Adsorbatgitters $\vec{b}_1$ und $\vec{b}_2$ in Vielfachen der Grundgittervektoren $\vec{a}_1$ und $\vec{a}_2$ angegeben. Schließen die Einheitsvektoren beider Gitter jeweils einen unterschiedlichen Winkel ein, so versagt diese einfache Beschreibung. Eine umfassende Kennzeichnung ist von Park und Madden vorgeschlagen worden (40). In diesem Fall wird die Transformationsmatrix angegeben, über die beide Einheitszellen verknüpft sind:

$$\vec{b} = \hat{M}\vec{a}$$

Bei den vorliegenden Untersuchungen trifft der Primärstrahl stets senkrecht auf die geerdete Einkristalloberfläche auf. In Abbildung 2.2 ist die experimentelle Anordnung für die LEED-Untersuchungen dargestellt. Die gebeugten Elektronen durchfliegen zunächst einen feldfreien Raum zwischen der Probe und dem geerdeten ersten Gitter der 4 Gitter LEED-Optik. Da nur die elastisch gestreuten Elektronen interessieren, werden die übrigen abgetrennt. Dies geschieht mit weiteren Gittern, an denen eine retardierende Spannung anliegt. Der elastische Anteil wird schließlich mit einer hohen positiven Spannung auf den Fluoreszenzschirm beschleunigt und dort als Beugungsbild sichtbar gemacht. Durch das vordere Sichtfenster können die entstandenen Beugungsreflexe mit einer Spiegelreflexkamera photographiert werden.

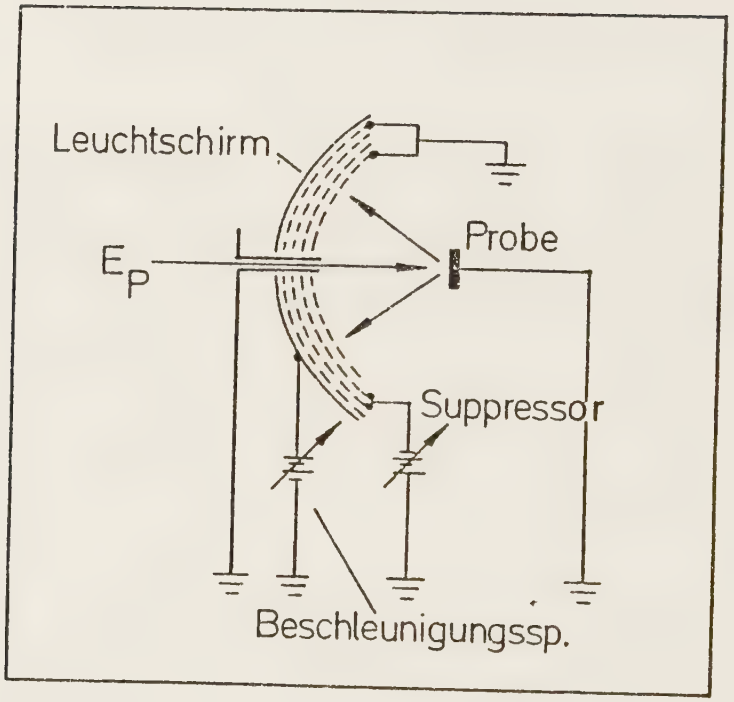


Abb. 2.2 Meßanordnung bei LEED

2.3 Auger-Elektronenspektroskopie

Wird ein Primärelektronenstrahl auf eine Probe geschossen, so können durch Elektronenstoß innere Niveaus ionisiert werden, sofern deren Bindungsenergie kleiner als die Primärelektronenenergie E_p ist. Erfolgt die Auffüllung durch ein Elektron aus einer höheren besetzten Schale,

so kann die Energie entweder durch ein Röntgenquant abgegeben werden, oder sie wird strahlungslos auf ein anderes Elektron übertragen, welches mit der entsprechenden kinetischen Energie den Atomverband verläßt. Dies ist der sogenannte Auger-Prozeß. Durch den Auger-Prozeß entstehen kleine Intensitätsmaxima in der Sekundärelektronenverteilung wie sie Abb.2.1 zeigt. Sie sind unabhäbgig von der Primärenenergie und charakteristisch für das betreffende Element. Da die kinetische Energie der Auger-Elektronen in der Größenordnung von 50 bis 3000 eV liegt, beträgt ihre mittlere Ausdringtiefe nur wenige Atomlagen (35,36). Die Auger-Elektronenspektroskopie eignet sich daher besonders gut zur chemischen Analyse einer Oberfläche.

Die Indizierung der Auger-Elektronen erfolgt anhand der Energieniveaus, die an ihrer Bildung beteiligt sind. Für den L_3VV-Eisen-Übergang bei 703 eV ist in Abb.2.3 dieser Prozeß dargestellt. Das Loch in der L_3-Schale wird durch den Übergang eines Elektrons aus dem Valenzbandniveau V_1 wieder aufgefüllt, während gleichzeitig ein energetisch benachbartes Elektron aus demselben Band V_2 emittiert wird. Die Energiebilanz für diesen Übergang lautet:

$$E_{kin} = E_L - E_{V_1} - E_{V_2} - e.\phi_A$$

Hierbei ist zu beachten, daß nicht die Austrittsarbeit des untersuchten Festkörpers sondern die des Analysators $e.\phi_A$ in die Energiebilanz eingeht, da das emittierte Elektron hinsichtlich seiner kinetischen Energie bezogen auf das Ferminiveau des Analysators selektiert wird.

Die Durchführung der Messung geschieht in der Weise, daß der Primärelektronenstrahl mit der Energie E_p

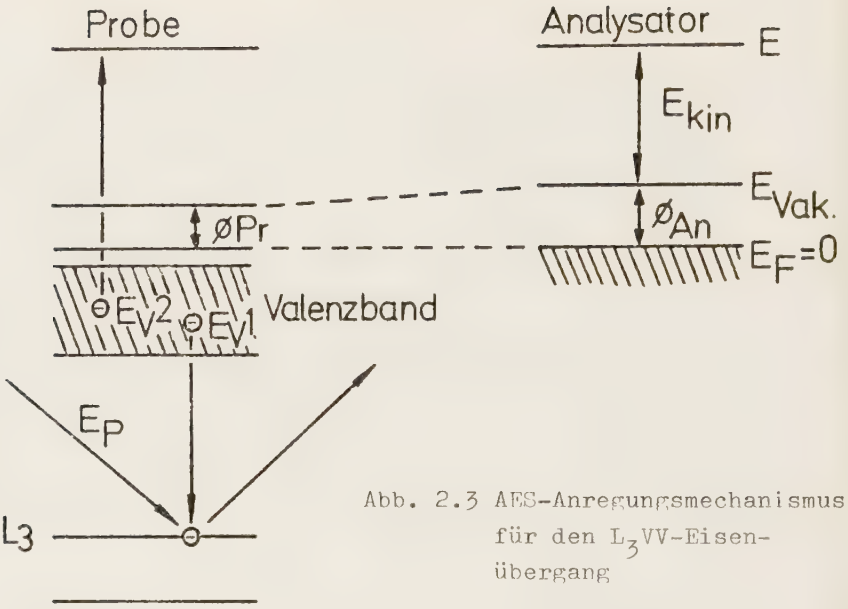


Abb. 2.3 AES-Anregungsmechanismus für den L_3VV-Eisen-übergang

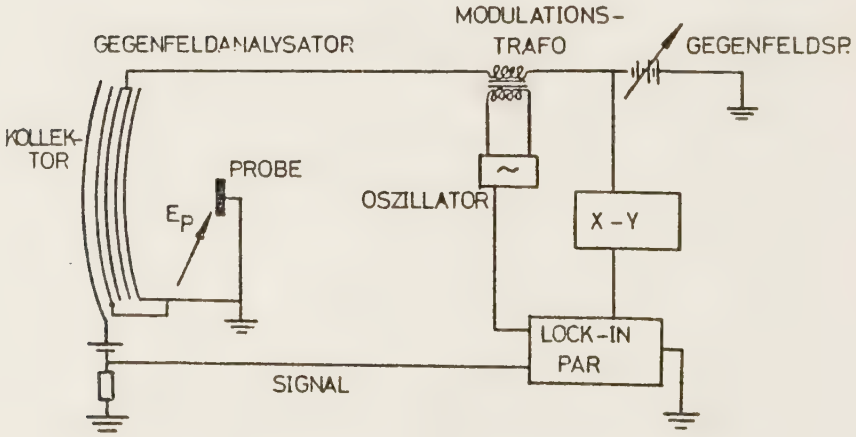


Abb. 2.4 Meßanordnung für die Augerelektronenspektroskopie

unter einem Winkel von 15° auf die geerdete Probe geschossen wird. Ein Winkel von 15° wurde gewählt, um möglichst viele Oberflächenatome anzuregen. Die Meßanordnung ist in Abb.2.4 gezeigt. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden die Auger-Elektronen mit Hilfe des LEED-Analysators nachgewiesen, der als Gegenfeldanalysator geschaltet wird (RFA=retarding field analyzer). Eine Bremsspannung an den Gittern 2 und 3 sorgt dafür, daß nur die Elektronen auf den als Kollektor geschalteten Fluoreszenzschirm gelangen können, deren Energie größer als das Bremspotential ist. Die Bremsspannung wurde zusätzlich mit ca. 1 KHz und einer Amplitude von ca. 5 Volt moduliert. Da der Ionisierungsquerschnitt bei einem Verhältnis der Primärenergie (E_p) zu der kinetischen Energie (E_{kin}) der registrierten Augerelektronen von $E_p/E_{kin}=3$ den größten Wert besitzt (35), wurde im Fall des Eisens E_p zu 2.4 keV gewält. Um eine mögliche Elektronenstoßdesorption adsorbierter Teilchen weitgehend zu vermeiden, wurden keine höheren Primärelektronenströme als 20 μA verwendet. Die unter den obigen Meßbedingungen auf den Kollektor treffenden Auger-Elektronen können mit Hilfe der frequenzempfindlichen Lock-In Technik registriert werden. Wegen des hohen Untergrunds an Sekundärelektronen wird dieses Signal elektronisch differenziert und die zweite Ableitung der Intensität (Kollektorstrom) nach der Energie (Bremspotential) auf einem X-Y-Schreiber registriert.

In dieser Arbeit wurde die Auger-Elektronenspektroskopie nicht nur zur qualitativen Analyse der Probe benutzt, sondern gleichfalls zur Ermittlung von relativen Oberflächenkonzentrationen. Die für die einzelnen Elemente charakteristischen Energien der Augerelektronen sind tabelliert (41).

2.4 Änderung der Elektronenaustrittsarbeit

Die Austrittsarbeit ist die Energie, die aufgebracht werden muß, um ein Metallelektron vom obersten besetzten Metallzustand, dem Ferminiveau E_F, in das Kontinuum des Vakuums anzuheben. Mit anderen Worten, soll ein Elektron aus dem Inneren eines Adsorbens bis zu einem Punkt gebracht werden, der sich gerade außerhalb des Bereiches der eigentlichen Grenzschicht befindet, so muß eine Arbeit aufgewendet werden, die sich aus dem chemischen Potential μ des Elektrons und dem Energiebetrag zusammensetzt, der zum Überwinden des Oberflächenpotentials nötig ist:

$$e\phi = \mu - e\chi$$

Hierbei ist $e\phi$ die Elektronenaustrittsarbeit und χ das Oberflächenpotential. Das chemische Potential ist als Volumeneigenschaft unabhängig von den Eigenschaften der Oberfläche, das Oberflächenpotential hängt dagegen stark von den Oberflächeneigenschaften ab. Wird die Dipolschicht an der Oberfläche durch Adsorptions-Prozesse geändert, so ist die Änderung der Elektronenaustrittsarbeit $\Delta\phi$ lediglich auf den Aufbau einer Dipolschicht aus den adsorbierten Molekülen zurückzuführen. Diese Größe wird empfindlich durch die Oberflächenkonzentration beeinflußt. Aus der Größe und Richtung der Austrittsarbeitsänderung kann auf das Dipolmoment des Adsorbatkomplexes geschlossen werden.

In vielen Fällen ist es möglich, die durch die Adsorption verursachte Austrittsarbeitsänderung als Monitor für die Adsorbatbedeckung einzusetzen. Der absolute Bedeckungsgrad läßt sich aber erst durch eine Korrelation von $\Delta\phi$ mit anderen Verfahren (z.B.LEED,TDS,AES)

bestimmen.

Ein vollständiges Verständnis der Austrittsarbeitsänderung wird dadurch erschwert, daß bei der Änderung des Oberflächenpotentials des Metalls (z.B. durch die Rekonstruktion der Metalloberfläche bei der Adsorption) nicht nur die Wechselwirkungen der elektrischen Dipole der Adteilchen mit dem Substrat, sondern auch untereinander zu berücksichtigen sind. Zusätzlich kann auch ein Wechsel des Adsorptionsplatzes Einfluß nehmen.

Eine Zusammenfassung aller möglichen Meßmethoden zur Bestimmung von Austrittsarbeiten findet man in mehreren Arbeiten (35,42,43). Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde ausschließlich die Schwingkondensatormethode nach Kelvin angewandt.

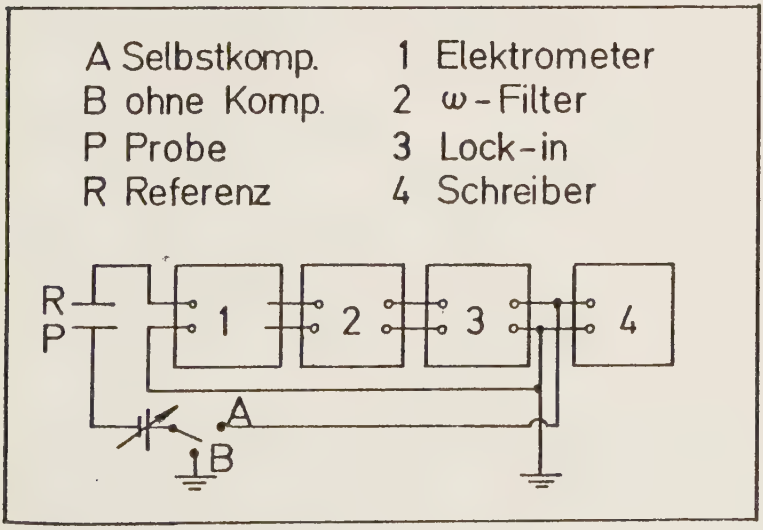


Abb. 2.5 Gesamtschaltbild zur Kelvinmethode

Abb.2.5 zeigt die Schaltung einer selbstkompensierenden Meßanordnung (44). Hier werden die zu untersuchende Probe P und eine Referenzelektrode R parallel zueinander angeordnet und bilden einen Kondensator mit der Kapazität C. Werden beide miteinander leitend verbunden, dann bildet sich zwischen ihnen das Kontaktpotential V_{PR} aus, das der Differenz der Elektronenaustrittspotentiale beider Metalle entspricht. Die Ladung Q auf dem Kondensator ist gegeben durch $Q=C.V_{PR}$. Durch periodische Änderung des Plattenabstandes ist es möglich einen Verschiebungsstrom i zu erzeugen,

$$i = dQ/dt = V_{PR}.dc/dt$$

Der Verschiebungsstrom wird über einen Elektrometerverstärker mit hohem Eingangswiderstand in eine proportionale Wechselspannung umgewandelt. Diese wurde in einem Lock-In Verstärker schmalbandig verstärkt und gleichgerichtet. Die Gleichspannung wurde einerseits auf den Kondensator und zum anderen auf einen X-t-Schreiber gegeben. Mit Hilfe einer Hilfsspannung kann dieser Verschiebungsstrom zum Verschwinden gebracht werden. Ändert die Austrittsarbeit sich z.B. durch die Adsorption von Gasen auf der Probe, so läßt sich durch erneute Kompensation der entstandenen Spannung die durch Adsorption verursachte Änderung der Austrittsarbeit der Probe direkt registrieren.

2.5 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

Mit dieser einfachen Untersuchungsmethode ist es möglich, Informationen über die Energetik und Kinetik des Adsorptionssystems zu gewinnen. In verschiedenen Übersichtsartikeln wurden Grundlagen, Möglichkeiten und

Auswertung dieser Spektroskopiemethode bereits ausführlich beschrieben (45,48-51).

Wird eine mit Adsorbat bedeckte Probe mit einem zeitlinearen Temperaturprogramm schnell hochgeheizt, dann erfolgt ab einer bestimmten Temperatur ein Druckanstieg in der Gasphase. Der dadurch verursachte Anstieg des Partialdrucks wird als Funktion der Zeit (Temperatur) aufgezeichnet. Der Anstieg des Partialdrucks wird dabei mit Hilfe eines Massenspektrometers verfolgt. Aus der Aufnahme der Desorptionsspektren lassen sich Aussagen über den Frequenzfaktor, über unterschiedliche Bindungszustände, formale Ordnung der Desorption, und die Haftwahrscheinlichkeit sowie über die Aktivierungsenergie der Desorption erhalten, wenn die Aufheizrate und Pumpgeschwindigkeit so gewählt werden, daß eine Readsorption auf der Probe vermieden wird. Die Bilanzgleichung der zeitlichen Druckänderung während des Desorptionsvorganges lautet:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{A.k.T}{V} \cdot \frac{dn}{dt} - \frac{S.P}{V} \qquad (2.1)$$

n : Zahl der desorbierten Teilchen in der Gasphase
A : Probenoberfläche
V : Kammervolumen
S : Pumpgeschwindigkeit
P : Partialdruck über dem Basisdruck

Bezüglich des auftretenden Teilchenflusses formuliert lautet diese Gleichung:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{V}{A.k.T} \left(\frac{dP}{dt} + \frac{S.P}{V} \right) \qquad (2.2)$$

Aus dieser Gleichung wird deutlich, daß die Desorptions-

rate nur dann proportional zum Druckanstieg P ist, wenn dP/dt gegenüber S.P/V zu vernachlässigen ist. Im voliegenden System war diese Bedingung gut zu erfüllen. Eine weitere wichtige Beziehung kann dann durch Integration der obigen Gleichung erhalten werden:

$$n = \frac{S}{A.k.T} \int_{t=0}^{\infty} P \, dt \qquad (2.3)$$

Die Fläche unter dem thermischen Desorptionspeak ist also jeweils proportional der Gesamtzahl an desorbierten Teilchen. Häufig begnügt man sich damit, die Fläche als relatives Maß für die Bedeckung heranzuziehen.

Da der Anstieg des Partialdrucks von der Probenposition bezüglich des Massenspektrometers abhängig ist, muß diese Gleichung mit dem Positionsparameter α multipliziert werden. Es ist:

$$n = \frac{\alpha S}{A.k.T} \int_{t-0}^{\infty} P \, dt \qquad (2.4)$$

Mit Hilfe anderer, unabhängiger Meßverfahren (z.B LEED) kann der Positionsparameter ermittelt werden.

Nimmt man an, daß ein einmal desorbiertes Molekül oder Atom nicht readsorbiert, so kann die Desorptionsrate folgendermaßen formuliert werden:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{dN}{dt} = N^x . \nu \exp(-E_d/R.T) \qquad (2.5)$$

N : Zahl der adsorbierten Teilchen
: Frequenzfaktor
x : Reaktionsordnung der Desorption
E_d : Aktivierungsenergie der Desorption

Für die maximale Desorptionsrate bei dn/dt=0 gilt dann folgender Zusammenhang zwischen Maximumstemperatur und Desorptionsenergie, falls E_d unabhängig von der Oberflächenkonzentration ist:

$$E_d/RT_m^2 = -x.d\ (\ln n)/dT_m \qquad (2.6)$$

Dabei ist T_m die Temperatur, bei der das Desorptionsmaximum vorliegt.

Substituiert man $d(\ln n)/dT_m$ aus Gleichung (2.5), so ergibt sich für den Fall, daß die Desorption nach 1. Ordnung verläuft, der Ausdruck:

$$E_d/RT_m^2 = (\nu/b)\ \exp\ (-E_d/RT_m) \qquad (2.7)$$

Dabei ist $b=(dT/dt)_{T_m}$ die Aufheizgeschwindigkeit bei T_m. Nach verschiedenen Vereinfachungen erhält man schließlich die folgende Beziehung:

$$E_d/RT_m = \ln\ (\nu/b) + \ln\left(T_m/\ln(\nu/b)\right) \qquad (2.8)$$

Sind ν, b und T_m bekannt, so kann E_d ermittelt werden. Zur groben Absätzung von E_d hat sich eine Faustformel bewährt, in der ν zu 10^{13} sec^{-1} angenommen wird:

$$E_d \simeq 0.06\ T_m\ (Kcal/mol) \qquad (2.9)$$

Verläuft die Desorption nach 2. Ordnung, so ergibt sich ein Ausdruck der folgenden Form:

$$E_d/RT_m^2 = N_o \nu/b \exp(-E_d/RT_m) \qquad (2.10)$$

N_o : die Gesamtzahl der adsorbierten Teilchen

Trägt man ln $(N_o T_m^2)$ gegen $1/T_m$ auf, so läßt sich aus der Steigung die Aktivierungsenergie der Desorption bestimmen. Wichtig ist noch die Tatsache, daß T_m für eine Desorption nach 1. Ordnung vom Bedeckungsgrad unabhängig ist, bei einer Desorption nach 2. Ordnung jedoch mit steigendem Bedeckungsgrad zu tieferen Temperaturen absinkt.

Das beschriebene Auswerteverfahren setzt jedoch voraus, daß ν und E_d bedeckungsgradunabhängig sind. Außerdem muß bei der Analyse einer Desorptionskurvenschar von vornherein über die formale Ordnung der Desorption entschieden werden. Ein Auswertungsverfahren, daß ohne diese "unrealistischen" Voraussetzungen auskommt, wurde von King vorgeschlagen (51,52). Es basiert darauf, daß der bei einer bestimmten Temperatur und Bedeckung gemessene Partialdruck praktisch den Gleichgewichtsdruck der noch auf der Oberfläche verbliebenen Teilchen darstellt. Bei unterschiedlichen Anfangsbelegungen wird dieselbe Adsorbatbedeckung zu verschiedenen Zeiten t (d.h bei verschiedenen Temperatur) erreicht. Trägt man nun den ln P gegen 1/T für einen bestimmten, noch verbliebenen Bedeckungsgrad auf, dann läßt sich für diese Belegung aus der Geradensteigung E_d und aus dem Ordinatenabschnitt der Frequenzfaktor ermitteln.

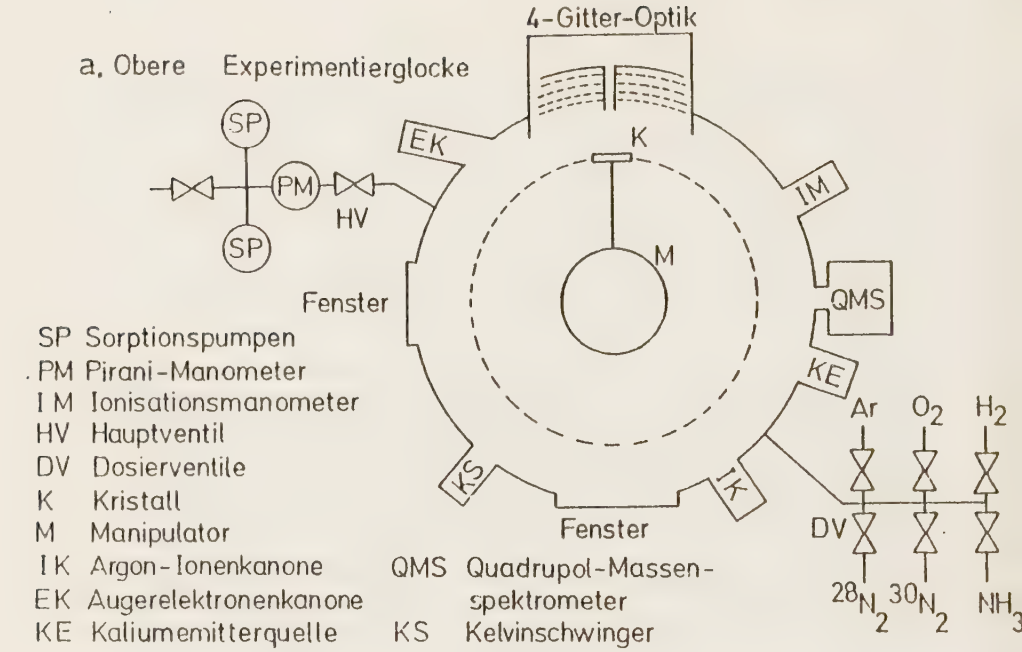
3. Experimenteller Aufbau

3.1 UHV System

Für die Untersuchung stand ein Ganzmetall-Ultrahochvakuumsystem der Firma Varian (Typ 81/2002) zur Verfügung. Es ist schematisch in Abb.3.1 a und b wiedergegeben. Der Vorvakuumteil ist durch ein Eckventil vom UHV Teil abgetrennt. Er besteht aus 2 parallel geschalteten Sorptionspumpen, sowie einem Wärmeleitfähigkeitsmanometer (10^{-3} -760 Torr) und ist über ein Belüftungsventil mit der Atmosphäre verbunden.

Der UHV-Pumpteil enthielt 5 Titanionengetterpumpen (ca.240 l/sec Saugvermögen), deren Pumpleistung durch ein Plattenventil gedrosselt werden konnte. Zusätzlich befand sich noch eine Titan-Sublimationspumpe mit Kühlschild im Rezipienten, so daß zeitweilig die Pumpgeschwindigkeit noch erheblich gesteigert werden konnte. Der Enddruck lag nach etwa 12-stündigen Ausheizen bei P = $1x10^{-10}$ Torr. Im UHV-Berich erfolgte die Druckmessung mit einem Ionisationsmanometer, das in Stickstoffäquivalenten geeicht war. Für die "wahre" Druckangabe der übrigen verwendeten Gase mußte ihr gemessener Druck entsprechend korrigiert werden. Die benötigten, hochreinen Gase (Ar,O_2,$^{28}N_2$,$^{30}N_2$,H_2) konnten über Dosierventile mit kontinuierlich veränderlichen Leckraten zugelassen werden. Sie waren in 1 l Duranglasflaschen bzw. in Metalldruckdosen der Firma Messer-Griesheim abgefüllt.

Die Erzeugung von Kalium erfolgte durch Heizen eines K^+-Ionen-Emitters auf Temperaturen $>$1150 K. Die Ausführung und Handhabung dieser kommerziellen Ionenquelle



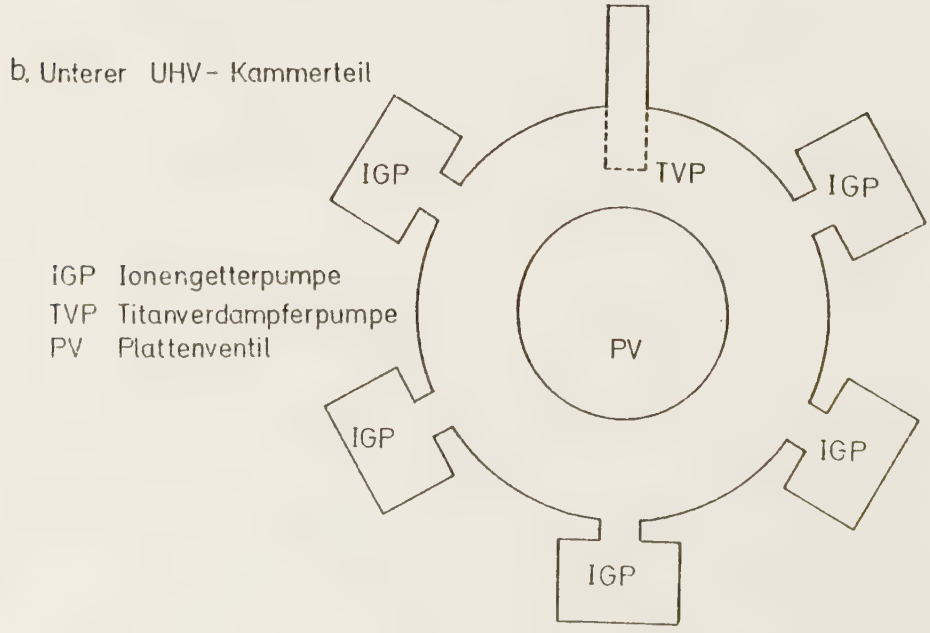


Abb. 3.1 UHV-System

ist ausführlich von Heinz und Reaves (53) für einen Lithium-Emitter beschrieben worden. Durch Anlegen einer Absaugspannung von 60-120 eV ließen sich schon bei relativ niedrigen Betriebstemperaturen der Quelle (1150-1200 K) vernünftige Aufdampfraten in der Größenordnung 1 - 5×10^{12} Ionen/cm^2. sec erhalten. Um CO-Kontaminationen während des Betriebs der Ionenquelle zu vermeiden, wurden die K-Adsorptionsmessungen erst ausgeführt, nachdem der Emitter über längere Zeit hinweg "entgast" worden war. Ständige Überprüfungen der Oberflächenreinheit mittels AES zeigten, daß für relativ kurze Aufdampfzeiten eine Verschmutzung der Oberfläche durch adsorbiertes CO bzw. Sauerstoff zu vernachlässigen war.

Der zu untersuchende Eiseneinkristall war jeweils an einem beweglichen Kristallhalter im Zentrum des UHV-Rezipienten angebracht. An seitlichen 2 3/4-Zoll-Flanschen befanden sich die folgenden Meßeinrichtungen:

- Eine 4-Gitter-LEED-Optik, in deren Mitte die LEED-Elektronenkanone. Für die Augerelektronenspektroskopie stand außerdem eine zusätzliche Elektronenkanone für streifenden Einfall zur Verfügung.

- Ein Kelvinschwinger für die $\Delta\phi$-Messungen

- Eine Argonionenkanone zur Probenreinigung

- Ein Massenspektrometer zur Restgasanalyse und für die Thermische Desorptionsspektroskopie

- Ein Niederdruckionisationsmanometer

- Eine Kaliumemitterquelle

3.2 Probenhalterung und Heizung

Der Kristall war an einem Manipulator befestigt, mit dem die Probe um 260° gedreht, in allen drei Raumrichtungen verschoben und zusätzlich gekippt werden konnte. Die für die jeweilige Untersuchung notwendige Einstellung war somit exakt reproduzierbar. Die Kristallhalterung bestand aus zwei Goldstehern, zwischen denen der Kristall von zwei 0.18mm starken Wolframdrähten entlang seiner Ober-und Unterkante gehalten wurde. Die Verbindungen wurden durch Punktschweißen hergestellt. Seitlich am Kristall war ein NiCr-Ni-Thermoelement angepunktet, über ein Digital-Voltmeter konnte die Thermospannung abgelesen werden.

Die Probenheizung erfolgte durch direkten Stromdurchgang der Wolframdrähte. Als Stromquelle stand ein stabilisiertes Gleichspannungsnetzgerät zur Verfügung. Außerdem wurde damit eine Regeleinheit für die Heizungsstromversorgung angesteuert, die es erlaubte, TDS mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit (bis 10 K/sec) durchzuführen sowie eine eingestellte Temperatur fest zu halten (54).

Der Kristall konnte über ein selbstgebautes, flexibles Metallschlauchsystem mit flüssiger Luft gekühlt werden, wobei der Manipulator selbst in eingekühltem Zustand in allen Richtung beweglich blieb. Die vorher eingekühlte Probe konnte so nach dem Aufheizen in ca. 15-20 Minuten wieder auf 150 K und minimal auf 120 K gekühlt werden.

3.3 Probenherstellung und Oberflächenreinigung

Die benötigte Einkristallprobe war ein elliptisches Scheibchen mit einem Druchmesser von ca. 2mm. Sie wurde mit Hilfe einer Funkenerosionsmaschine (55) aus einem Eiseneinkristall (Metals Research, 99.99%) herausgeschnitten, die vorher über Laue-Rückstrahlaufnahmen auf $\pm 0.5^{\circ}$ orientiert worden war. Das erhaltene Kristallscheibchen wies eine sehr rauhe Oberfläche auf, weshalb eine Politur mit Diamantschleifpaste (bis zu 1 μ) erforderlich war. Bis auf die Beseitigung von anhaftenden Schleifresten mit Aceton und destilliertem Wasser erfolgte keine weitere Vorbehandlung der Probe. Die Probe wurde dann in der oben beschriebenen Halterung befestigt und eingebaut.

Der Eiseneinkristall zeigte zunächst im Augerspektrum hauptsächlich C,O,S,N und P als Verunreinigung. Diese wurden bei Temperaturen zwischen 600 und 700 K unter folgenden Bedingungen durch mehrstündigen Argonionenbeschuß entfernt:

Argonionenbeschleunigung	600 V
Argonionenstrom	4-5 μ A
Argondruck	$5 \cdot 10^{-5}$ Torr

Eine derartige Behandlung hatte sich bereits früher als günstig erwiesen (17). Beim anschließenden Tempern bei ca. 1000 K segregierten weitere Verunreinigung wie S,O,P an die Oberfläche, von wo sie dann durch Argonionenbeschluß wieder abgetragen werden konnten. Eine mehrmalige Wiederholung dieser Reinigungsprozedur ließ das Kristallinnere weitgehend an diesen Verunreinigungen verarmen. Dadurch war gewährleistet, daß die Oberfläche während der Untersuchungen selbst bei höheren Temperaturen frei von

Kontaminationen blieb. Die nach dem Argonionenbeschuß verbliebene, geringe Oberflächenkonzentration an Kohlenstoff konnte durch kurzzeitiges Tempern bei 850 K zum Verschwinden gebracht werden. Mit den Untersuchungen wurde erst begonnen, nachdem der C- und O-Augerpeak weniger als 5% der Fe-Augersignalamplitude bei 650 eV betrug.

4. Adsorption von Kalium an der Fe(111)-Oberfläche

4.1 Vorbemerkungen

Um zu einer umfassenden Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von Adsorptionssystemen zu gelangen wurden in den letzten Jahren zahlreiche experimentelle Untersuchungen über die Adsorption von Alkalimetallen an Metalloberflächen durchgeführt (56-67).

Das System K/Fe ist hierbei insofern interessant als sowohl in der industriellen Ammoniaksynthese (1,3,7) als auch in der Fischer-Tropsch Synthese (68,69) das metallische Eisen durch Zusatz von Kalium-Oxid aktiviert sind.

Modelluntersuchungen zur Promotorwirkung von Kalium an wohldefinierten Eisenoberflächen in der Fischer-Tropsch Reaktion sind in jüngster Zeit von Bonzel u.a. (70,71) durchgeführt worden.

Untersuchungen von Ozaki u.a. (72) fanden eine bedeutend größere Aktivität bei der Ammoniaksynthese für metallisches Kalium auf einer Fe-Oberfläche als für einen mit K_2O promotierten Katalysator. Neuere Untersuchungen von Ertl, Weiss, Lee (34) zeigten auf, daß die dissoziative Adsorptionsgesgeschwindigkeit des Stickstoffs an der Eisen(100)-Oberfläche durch adsorbiertes Kalium dramatisch beschleunigt ist. Zur Aufklärung des Mechanismus dieser Promotorwirkung wurde daher zunächst die Adsorption des Kaliums an der Eisen (111)-Oberfläche untersucht.

4.2 AES-Messungen

Das Verhältnis y_K, der "Peak-to-Peak" Augeramplitude des Auger-Übergangs des Kaliums bei 250 eV zu dem des Eisens bei 650 eV, K(250 eV)/(650 eV) wurde nur teilweise als Maß für die relative Bedeckungsdichte an Kalium verwendet, da die y_K-Werte sich je nach dem Winkel zwischen Probe und streifend einfallendem Elektronenstrahl änderten. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß die Fe(111)-Oberfläche atomar rauh ist. Die Bestimmung der absoluten Konzentration des adsorbierten Kaliums erfolgte anhand der erhaltenen LEED 3x3-Adsorptionsüberstruktur des Kaliums und dem dazu gehörigen TDS-Spektrum. Die den so kalibrierten Flächen der Desorptionskurve zugehörige Austrittsarbeitsänderung wurde im folgenden als Maß für die Oberflächenbedeckung an Kalium verwendet.

4.3 LEED-Untersuchungen

Eine reine Fe(111) Oberfläche zeigt das in Abb.4.1.a wiedergegebene Beugungsbild. Läßt man auf diese Oberfläche K bei Raumtemperatur einwirken, so bildet sich bei einem kleinen Bedeckungsgrad (entsprechend $\Delta\phi_{K=1.eV}$) eine sehr schwache 3x3-Überstruktur. Das zugehörige Beugungsbild ist in Abb.4.1.b dargestellt. Die maximale Intensität der Überstruktur wurde erst erreicht, nachdem die Probe bei 580 K getempert und anschließend unter 300 K abgekühlt wurde (Abb.4.1.c). Dies deutet darauf hin, daß die adsorbierten K-Atome die Oberflächendiffusionsbarrien erst oberhalb dieser Temperatur überwinden können und damit eine Fernordnung ausbilden. Abb.4.2 zeigt ein Modell für die 3x3-Überstruktur.

Abb.4.1 LEED-Beugungsdiagramme der K-Adsorptionsstrukturen auf Fe(111) (U=32 eV): a) Reine Fe(111), b) Φ_K=-1 eV c) Nach Tempern bei 580 K, d) Φ_K -1.5 eV e) Nach Tempern

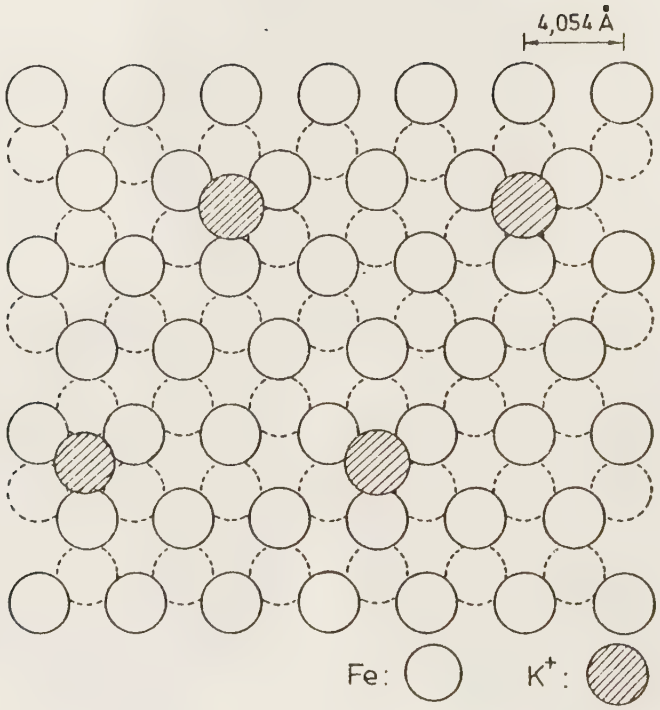


Abb. 4.2 Strukturmodell der 3x3-Adsorptionsstruktur

Diese Struktur enthält gemäß dem vorgestellten Strukturmodell ein K-Atom pro Elementarzelle, was einem absoluten Bedeckungsgrad Θ_K von 1/9 ($n_K=7.8\times10^{13}cm^{-2}$) entspricht. Wird jetzt weiter Kalium adsorbiert, so beobachtet man bei einer Belegung, die einer $\Delta\phi_K$-Änderung von -1.5 eV entspricht, eine sehr schwache und "streifige" 3x3-Struktur, die in Abb.4.1.d wiedergegeben ist. Wird die Probe

bei 580 K getempert, so erhält man zwar eine etwas intensivere, aber bereits diffuse 3x3-Überstruktur (Abb.4.1.e). Für noch höhere K-Bedeckungsgrade konnte lediglich eine Intensitätsschwächung der Grundgitterreflexe sowie ein Anwachsen der Untergrundintensität beobachtet werden. Ein Tempern dieser Probe bei 580 K führt zu einem ähnlichen LEED-Bild, wie es in Abb.4.1-e dargestellt ist. Nach diesem Aufheizen verblieb eine K-Belegung, die einer $\Delta\phi$-Änderung von -1.2 eV entsprach. Dies verdeutlicht, daß bei 580 K für sehr hohe K-Belegungen bereits ein merklicher Anteil wieder desorbiert und lediglich ein K-Bedeckungsgrad bleibt, wie er für die schwach diffuse 3x3 Überstruktur (Abb.4.1.e) charakteristisch ist.

4.4 Thermische Desorptionsspektroskopie

Die K-Adsorption wurde bei einer Temperatur von 300 K durchgeführt und dann mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/sec desorbiert. Die Aufheizgeschwindigkeit war dabei im Temperaturberei 400-900 K annähernd konstant. Die Abb.4.3 und 4.4 zeigen die Desorptionsspektren von K(m/e=39) für verschiedene Bedeckungsgrade. Die Desorptionsspektren in Abb.4.3 weisen zwei Desorptionspeaks (α,β) auf, die unterschiedlichen Bindungszuständen des adsorbierten Kaliums entsprechen. Mit zunehmender Bedeckung verschiebt sich der β-Peak nur geringfügig zu tieferen Temperaturen (Abb.4.4). Diese Temperaturverschiebung ist jedoch zu klein, um die Annahme einer Desorptionskinetik nach 2. Ordnung zu rechtfertigen. Dies deutet darauf hin, daß gegenseitige Wechselwirkungen zwischen adsorbierten K-Atome existieren, wenngleich die Adteilchen identische Plätze gleicher lokaler Symmetrie besetzen. Der β-Zustand ist bei einem Bedeckungsgrad

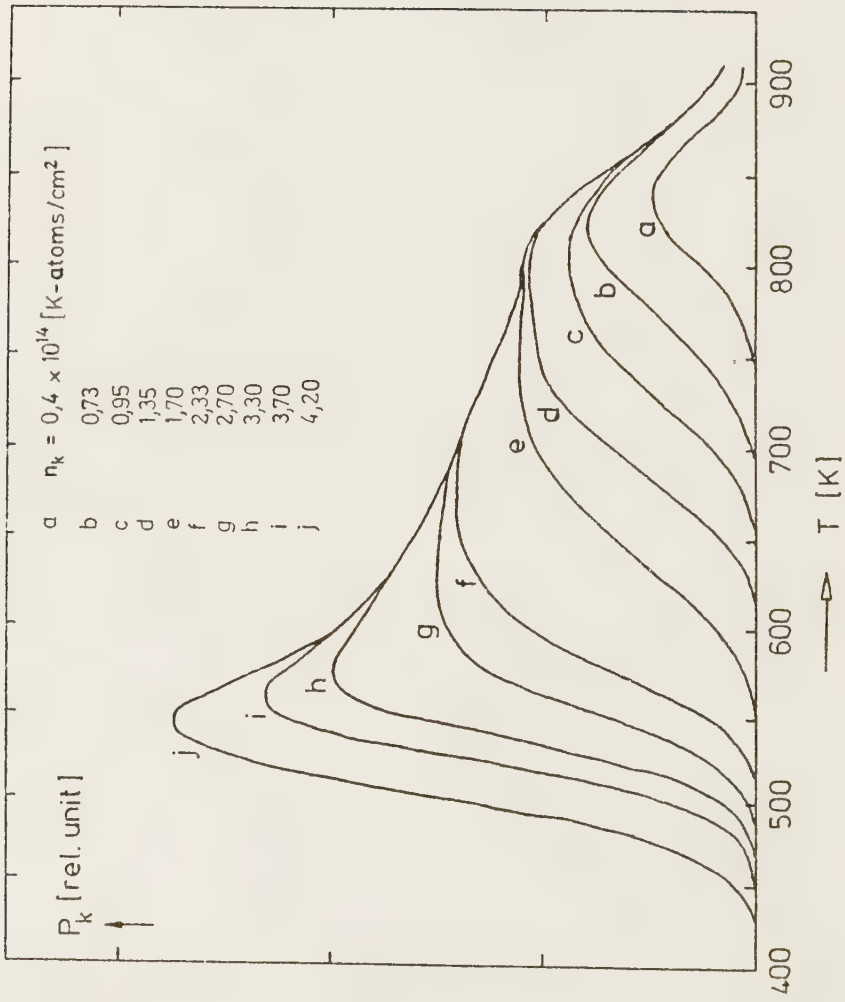


Abb. 4.3 K-Desorptionsspektren für verschiedene Anfangsbelegungen

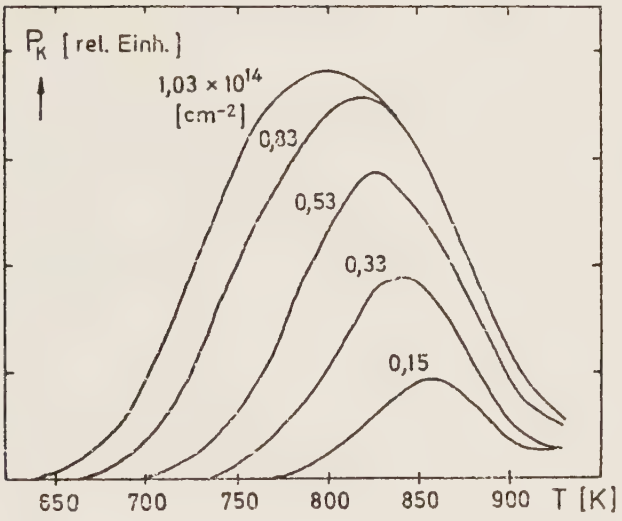


Abb. 4.4 K-Desorptionsspektren für kleine Anfangsbelegungen

von Θ_K=1/9 praktisch vollständig ausgebildet, bei dem andererseits das Intensitätsmaximum der 3x3 Überstruktur erreicht ist.

Bei noch höheren K-Belegungen beobachtet man das Auftreten eines weiteren Zustands (α), der sich mit wachsender K-Bedeckung drastisch zu tieferen Temperaturen hin verschiebt. An der Fe(100)-Fläche war nur ein Zustand in den Desorportionsspektren vorhanden, wobei eine ausgeprägte Verschiebung des Desorptionsmaximums mit wachsender Bedeckung zu tieferen Temperaturen beobachtet wurde (17). Im Unterschied dazu weist das Auftreten der zwei Zustände im vorliegenden Fall darauf hin, daß die atomar rauhe Fe(111)-Fläche

Plätze mit unterschiedlicher a priori Adsorptionsenergie aufweist.

Für die Auswertung der Desorptionskurven in Abb.4.3 und 4.4 wurde ein bedeckungsgradunabhängiger Frequenzfaktor mit einem Wert von $10^{13} sec^{-1}$ angenommen. Diese Voraussetzung scheint durchaus sinvoll zu sein, wie die Untersuchungen von Gerlach und Rhodin (59) sowie Stefanakos (73) zeigen. Die Aktivierungsenergie der Desorption wurde danach mit Hilfe der Redheadschen Beziehung für eine Desorption nach 1.Ordnung ermittelt (Abschnitt 2.5). Für einen Bedeckungsgrad gegen Null läßt sich die Desorptionsenergie zu 52±2 Kcal/mol extrapolieren. Für die Belegung $4.2x10^{14}$ K-Atome/cm^2 beträgt die Desorptionsenergie 32.5 Kcal/mol.

4.5 Änderung der Elektronenaustrittsarbeit

Abb.4.5 zeigt die Änderung der Austrittsarbeit als Funktion der Kaliumkonzentration n_K. Nach der K-Adsorption bei 300 K wurde jeweils noch einige Minuten getempert, um die Gleichgewichtskonfiguration des adsorbierten K bei dieser Temperatur einzustellen. Es zeigt sich der für die Alkalimetalladsorption an Übergangsmetalloberflächen typische Verlauf der Änderung der Austrittsarbeit. Die Austrittsarbeit nimmt anfangs mit wachsender Kaliumkonzentration linear ab und durchläuft sehr langsam bei einer K-Konzentration von $4.3x10^{14}$ Atomen/cm^2 ein Minimum mit einem $\Delta\phi$-Wert von -2.55 eV. Oberhalb dieser K-Bedeckung erreicht die Änderung der Austrittsarbeit mit dem geringfügigen Anstieg einen Wert von-2.5 eV.

Nach dem klassischen Modell läßt sich in einer ersten Näherung das Dipolmoment μ des Adsorbatkomplexes aus

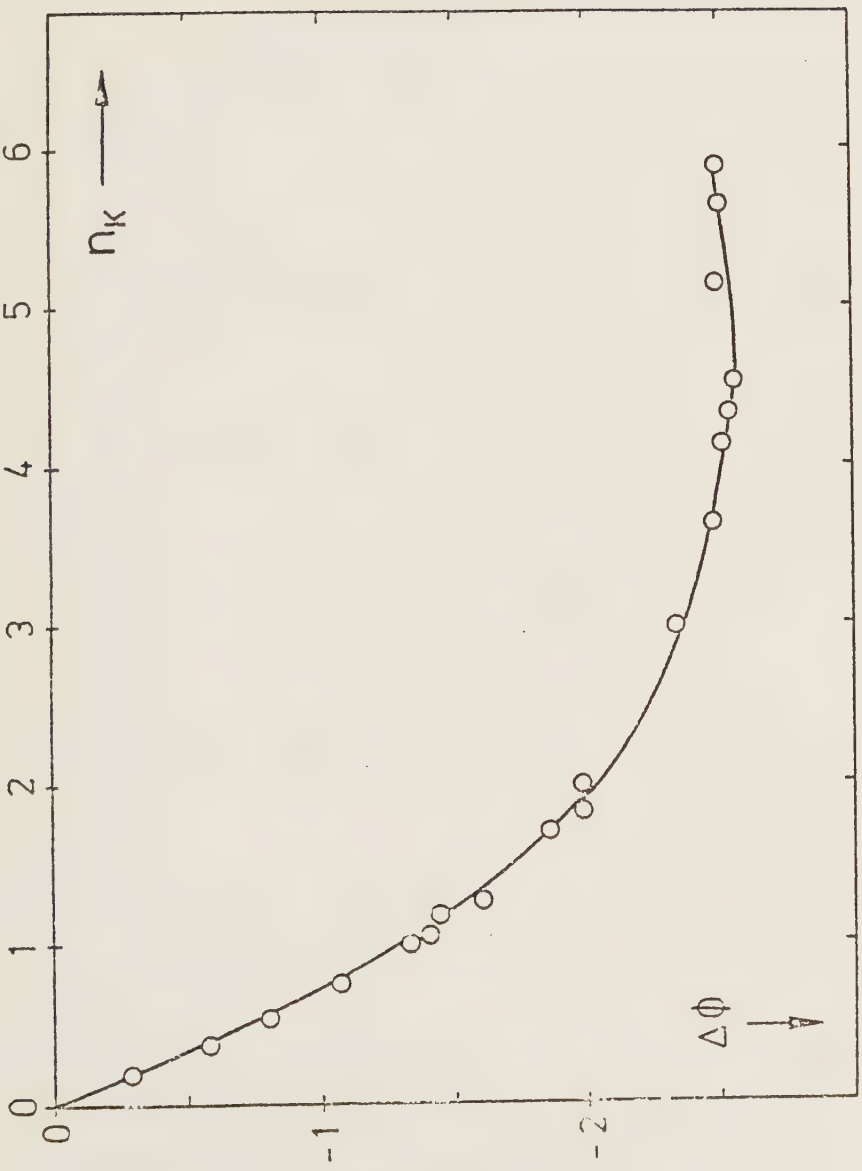


Abb. 4.5 Änderung der Austrittsarbeit als Funktion der adsorbierten Kaliumkonzentration n_K

der Helmholtzschen Gleichung berechnen:

$$\mu = 2.654\ 10^{-14}\ \Delta\phi/n_K\ , \qquad (4.1)$$

wenn das Dipolmoment in Debye, die Änderung der Austrittsarbeit in eV und die Belegung n_K in Atome pro cm^2 angegeben werden. Aus der anfänglichen Steigung der Kurve in Abb.4.5 läßt sich das Anfangsdipolmoment zu 3.9 Debye bestimmen.

Nach dem Depolarisationsmodell von Topping (74) wird die $\Delta\phi$-Änderung durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$\Delta\phi = \frac{4\pi\mu_o n_K}{1+9\alpha n_K^{3/2}}\ , \qquad (4.2)$$

wobei α die Polarisierbarkeit ist. Wenn die Gleichung umformuliert wird, können wir schreiben:

$$\frac{n_K}{\Delta\phi_K} = \frac{1}{4\pi\mu_o} + \frac{9\alpha}{4\pi\mu_o}\, n_K^{3/2} \qquad (4.3)$$

So sollte ein Auftrag von $n_K/\Delta\phi_K$ gegen $n_K^{3/2}$ zu einer Geraden führen. Die Abb.4.6 zeigt, daß die Auftragung bis zu einer Konzentration von $n_K = 5\times10^{14}$ Atomen/cm^2 linear ist. Dies kann als Beweis für die Vorstellung gelten, wonach mit zunehmender K-Bedeckung eine Depolarisation der Dipole der individuellen

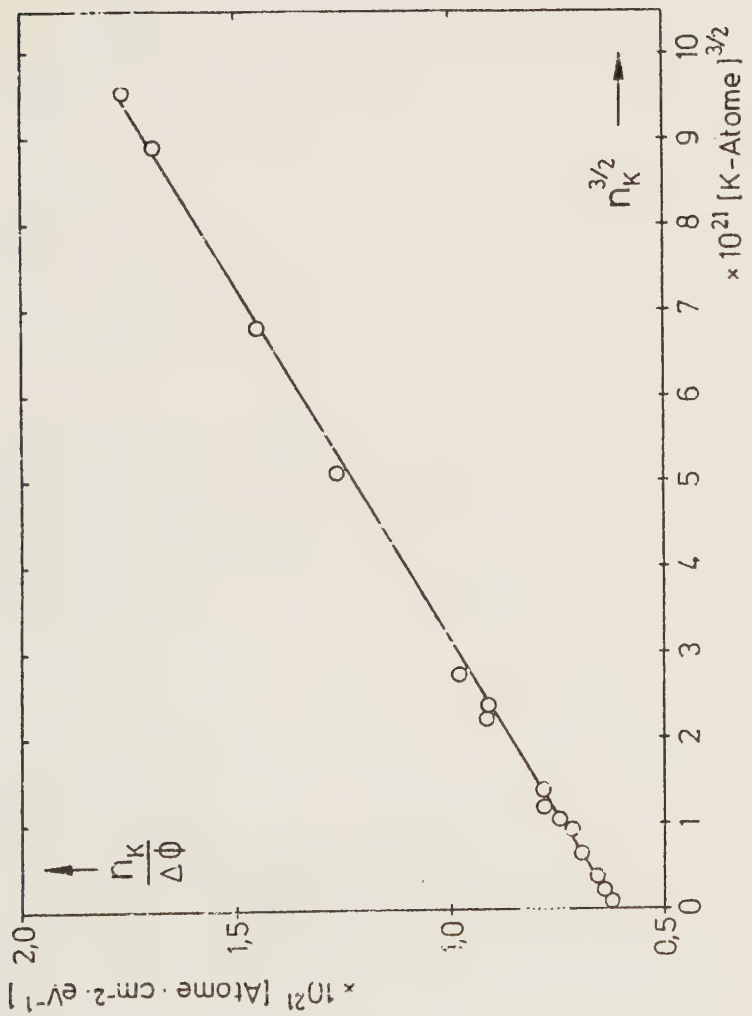


Abb. 4.6 Auftragung von $n_K/\Delta\phi$ gegen $n_K^{3/2}$

Adsorbatkomplexe stattfindet. Auch in den Systemen K/W (75), Na/Ni(100)und K/Ni(100) (76) wurde eine gute Übereinstimmung zwischen der beobachteten Austrittsarbeitsänderung und dem nach dem Topping-Modell zu erwartendem $\Delta\phi$-Verlauf gefunden.

4.6 Diskussion

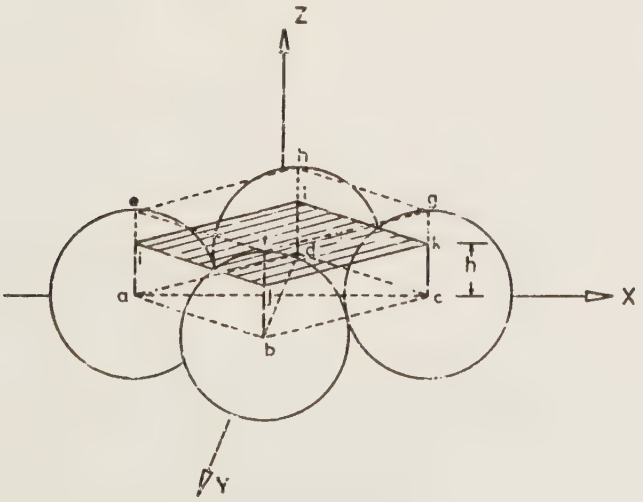
4.6.1 Berechnung des Dipolmoments adsorbierter Alkalimetallatome anhand eines einfachen geometrischen Packungsmodells

Langmuir (77) nahm aufgrund experimenteller Austrittsarbeitsänderungen an, daß ein vollständiger Ladungstransfer vom adsorbierten Alkalimetall zu dem Übergamgsmetall stattfindet, wonach das Dipolmoment durch das einfache Modell eines positiv geladenen Alkali-Ions und seinen Ionenradius bestimmt wird. Eine Vielzahl von Anfangsdipolmomenten, die mit Hilfe des klassischen Modells berechnet wurden, zeigten dabei gute Übereinstimmung mit den an den dichtesten Oberflächen experimentell ermittelten Werten (43). Durch das klassische Modell kann das Dipolmoment für unterschiedliche Oberflächen-Orientierungen aber nicht beschrieben werden. So hängen anfängliche Dipolmomente der Alkalimetalle auf Einkristalloberflächen sehr stark von der jeweiligen Kristallorientierung ab und nehmen z.B. im bcc Gitter in der Reihe von (110),(100),(111) zur (111)-Orientierung hin ab, im fcc Gitter in derselben Reihe zu (59,61,62).

Im folgenden soll ein einfaches Modell vorgestellt werden, wonach die adsorbierten Alkaliatome bei niedriger Bedeckung als einfach positiv geladene Alkali-Ionen vorliegen, und in dem die Spiegel-Ebene von der Atomdichte

des Substrates bestimmt werden. Becker (78) versuchte bereits mit einem ähnlichen Packungsmodell, die Dipolmomente des an der W-Oberfläche adsorbierten Cs zu beschreiben, jedoch definierte er die Tangente der Oberflächenatome als die Spiegel-Ebene, die somit von Substratorientierung unabhängig war.

Berücksichtigt man, daß die Oberfläche des realen Einkristalls nicht flach, sondern periodisch "gewellt" ist, so kann die "echte" Oberfläche als eine Ebene angenommen werden, die von den Mittelpunkten der obersten Atome in der Oberfläche den Abstand h besitzt. Der Abstand h entspricht der Höhe des Tetragons über der Einheitsfläche, dessen Volumen der Summe von Halbkugeln mit dem Atomradius r pro Einheitsfläche gleich ist. Der Abstand h ist von der Oberflächendichte des Substrats abhängig und am größten für die dichteste Oberfläche. Konstruktion dieser Ebene ist in Abb.4.7 skizziert.



Fe (100)

Abb. 4.7 Konstruktion einer Spiegel-Ebene

Für den Abstand h gilt:

$$\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 \right) \cdot N_s = h \qquad (4.4)$$

wobei N_s die Zahl der Atome in der Substratoberfläche (Atome cm^{-2}) ist. Die Werte des Abstands h für verschiedene Substrate sind in Tabelle 4.1 dargestellt.

Tabelle 4.1 Werte des Abstands h für verschiedene Substrate

Substrate	r(Å)	$N_s \times 10^{-15}$ (Atome/cm^2)	h(Å)
(111)		0.703	0.281
Fe (100)	1.241	1.22	0.487
(110)		1.72	0.689
(111)		0.582	0.31
W (100)	1.41	1.0	0.54
(110)		1.42	0.76
(111)		1.86	0.753
Ni (100)	1.246	1.61	0.652
(110)		1.11	0.46

Stellt man sich das geometrische Kugelpackungsmodell so vor, daß ein Alkali-Ion mit dem Ionenradius r_i an einem Platz mit der höchsten Koordinationszahl lokalisiert ist, so entspricht d dem Abstand zwischen dem Mittelpunkt des adsorbierten Alkali-Ions und der von

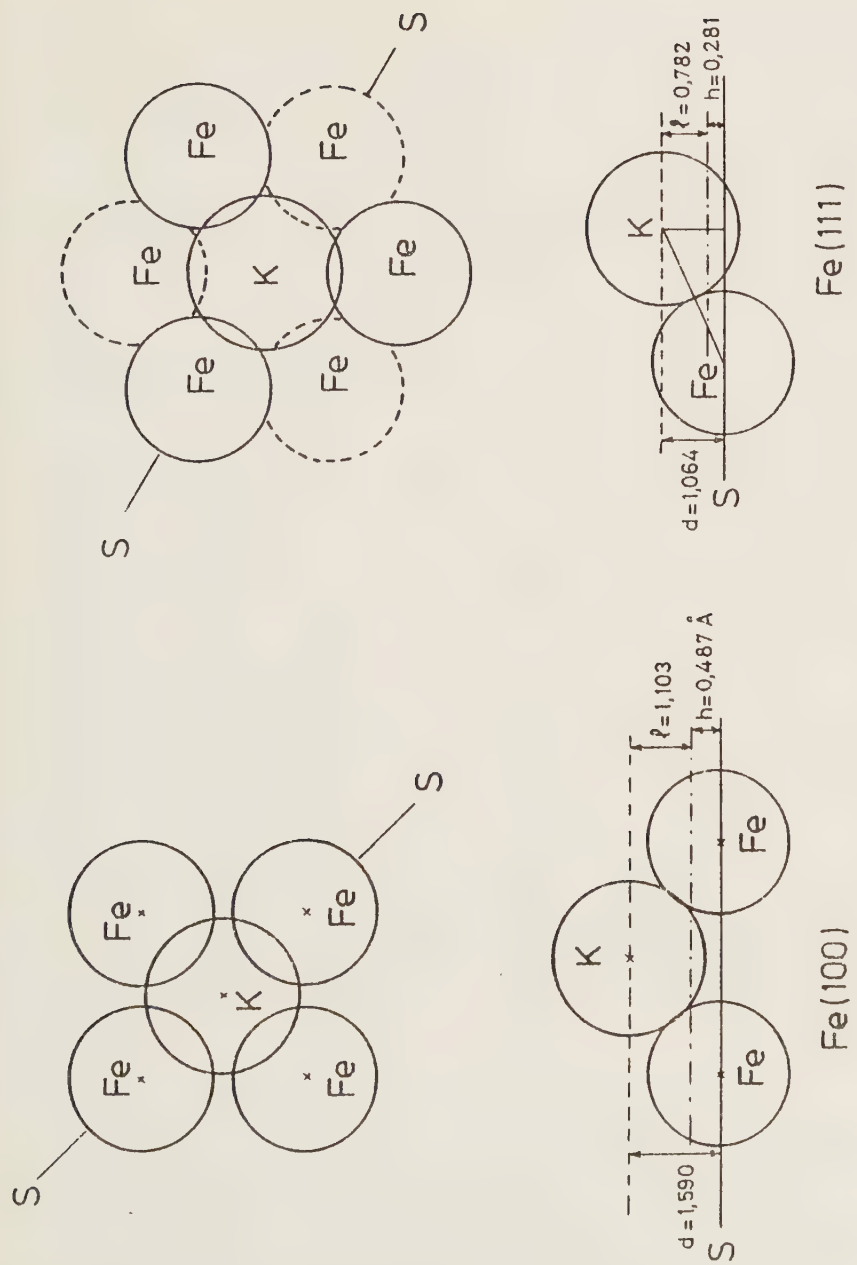


Abb. 4.8 Geometrische Packungsmodell im System K/Fe

Tabelle 4.2 Anfängliche Dipolmoment μ_o(Debye) für verschiedene Systeme

Alkali-metall	Substrat	l(Å)	μ_o(Debye) Diese Arbeit	Gadzuk	Hartman	Experimer
	Fe(111)	0.782	3.8			3.9
K	Fe(100)	1.103	5.3			4.4(17)
	Fe(110)	1.446	6.9			6 (63)
	W(111)	1.329	6.4	4.52	5.69	6.1(43)
Cs	W(100)	1.55	7.4	6.29	5.97	7.9(43)
	W(110)	1.86	8.9	9.12	7.37	14.6(43)
K	W(100)	0.973	4.7	4.19	4.57	5.75(75) 4.85(62)
	W(110)	1.429	6.9	6.77	5.84	7.85(75) 8.6(62)
Na	Ni(111)	0.906	4.4	4.26	3.80	3.7(59)
	Ni(100)	0.668	3.2	3.44	3.56	3.6(59) 3.4(76)
K	Ni(100)	1.219	5.9		5.27	6.75(76
	Ni(110)	0.936	4.5	3.61	4.74	2.65(59

den Mittelpunkten der Atome in der ersten Atomlage gebildeten Ebene. Abb.4.8 zeigt das geometrische Packungsmodell im System K/Fe. Wird die im obigen beschriebene "echte" Oberfläche als Spiegel-Ebene im klassischen Modell angesehen, so kann der effektive Abstand l=(d-h) für die Berechnung des Dipolmoments verwendet werden: $\mu = e.2l$. In Tabelle 4.2 werden die so gewonnenen Anfangsdipolmomente für verschiedene Systeme mit den aufgrund quantentheoretischer Modelle berechneten Ergebnissen von Gadzuk (81) und von Hartman (82) und den experimentellen Befunden verglichen. Wenn der Ionenradius des Alkalimetalls so klein wird, daß sich kein "effektiver" Abstand mehr ergibt, so kann das Dipolmoment nicht berechnet werden.

Die Dipolmomente, die sich mit diesem einfachen geometrischen Packungs-Modell ergeben, zeigen bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden, als diejenigen, die anhand moderner Theorievorstellungen berechnet wurden. Dies verdeutlicht, daß die adsorbierten Alkaliatome bei kleinen Bedeckungen "quasiionisch" vorliegen und die entsprechenden Dipolmomente im wesentlichen durch den effektiven Abstand bestimmt sind. Das kleinere Dipolmoment an einer "offeneren" Fläche läßt sich so auch darauf zurückführen, daß die adsorbierten Alkalimetallatome tiefer in den "Unebenheiten" der Oberfläche lokalisiert sind und damit die effektiven Abstände kleiner sind.

4.6.2 Änderung der Austrittsarbeit

Bereits Gurney (83) entwickelte auf der Grundlage der Quantenmechanik eine Modellvorstellung zur elektronischen Struktur adsorbierter Alkalimetalatome, deren wesentliche Annahmen durch spätere theoretische Arbeiten bestätigt

wurden (81,82,84-86). Nach dieser Theorie sollte die Wechselwirkung eines Alkaliatoms mit den Metallband-Zuständen zu einer Verbreiterung der ursprünglich im freien Zustand diskreten Valenz ns-Niveaus (n=2,...6) führen und außerdem eine energetische Verschiebung des Energieniveaus ε_a gleichzeitig zu einem Niveau ε'_a hin bewirken. Beide Effekte sind in Abb.4.9 dargestellt.

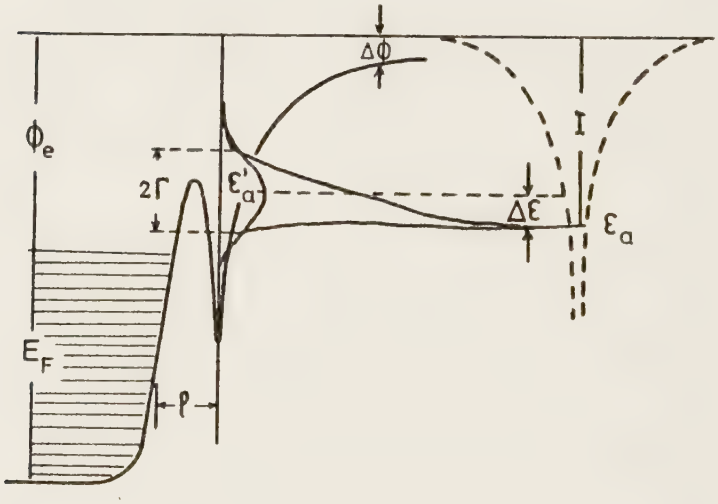


Abb. 4.9 Energieniveau-Diagramm für ein Alkaliatom an einer Metalloberfläche

Der Ionisierungsgrad bestimmt sich dabei durch die Lage des entstandenen Resonanzniveaus bezogen auf das Ferminiveau des Metalls. Die lokale Zustandsdichte $N_K(\varepsilon)$ wird dabei folgendermaßen beschrieben (43):

$$N_K(\varepsilon) = \frac{\Gamma}{(\varepsilon - \varepsilon'_K) + \Gamma^2} \qquad (4.5)$$

$$\varepsilon'_K = \varepsilon_K + \Delta\varepsilon_K$$

Hierbei ist Γ die Halbwertsbreite der Zustandsdichte im Energieniveau ε_a' . Die effektive Ladung ist also gegeben durch:

$$q = e\,(1 - \langle N_K \rangle) \qquad (4.6)$$

$$\langle N_K \rangle = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} N_K(\varepsilon)\, d\varepsilon \qquad (4.7)$$

Die starke Abnahme der Austrittsarbeit (in Abb.4.5) zeigt, daß praktisch vollständiger Ladungstransfer vom adsorbierten Kalium zum Eisen für kleine Bedeckungen existiert. Sowohl die theoretischen Kalkulationen zur Alkalimetalladsorption an einem Jelliummetall mit eimem Wigner-Seitz-Radius von r_s=3.08, was dem Ni-Metall entspricht (86), als auch die Cs-Adsorption an einer Wolframoberfläche (87) unterstützen ein solches Verhalten. In beiden Fällen ist für kleine Bedeckungen der Resonanzzustand praktisch unbesetzt. Diese Schlußfolgerung wird auch dadurch unterstützt, daß die Werte für die Dipolmomente mit den experimentell ermittelten Werten gut übereinstimmen, die für einfach positiv geladene Ionen mit ihrem Ionenradius sich berechnen ließen (siehe Abschnitt 4.6.1).

Für höhere Belegungen führt das jetzt wirksame Abstoßungspotential zwischen den Oberflächendipolen zu einer energetischen Verschiebung des Valenz-Resonanzniveaus. Die Energieverschiebung kann näherungsweise folgendermaßen abgeschätzt werden (85):

$$\Delta\varepsilon_K(n_K) = e^2/4\,l - 18\; e.l.\; \mu_o . n_K^{3/2} \qquad (4.8)$$

l : effektiver Abstand

Die Abweichung vom linearen Zusammenhang zwischen der Austrittsarbeitsänderung und Bedeckungsgrad kann qualitativ durch diesen Mechanismus der Depolarisation erklärt werden. Nach der Gleichung (4.8) wird das Resonanzniveau mit steigender Bedeckungsdichte in Richtung der Fermienergie verschoben. Wie aus den Gleichungen (4.5),(4.6),(4.7) ersichtlich ist, führt diese Verschiebung des Resonanzniveaus zu einer Abnahme der effektiven Ladung und somit nimmt auch das Dipolmoment ab. Dies verdeutlicht, daß mit zunehmender Belegung eine Ladungsneutralisierung der adsorbierten K-Atome stattfindet. Berechnungen für eine Monoschichtbelegung an Alkalimetallatomen auf einer Metallunterlage zeigen ferner (87), daß die Alkalimetallschicht mehr oder weniger metallischen Charakter besitzen sollte. Diese Vorstellung scheint experimentelle Unterstützung zu finden, da bei hohen Bedeckungen die Austrittsarbeit der Adsorbatphase den Wert des jeweiligen Alkalimetalls annähernd erreicht. Abb.4.6 in Abschnitt 4.5 zeigt ferner, daß die Depolarisation der adsorbierten K-Atome nach dem Modell der Punkt-Depolarisation den $\Delta\phi$-Verlauf in Abhängigkeit von n_K etwa bis zum Minimum erklären kann.

In einer Vielzahl von Systemen der Alkalimetalladsorption an Übergangsmetalloberflächen wird generell beobachtet, daß die $\Delta\phi$-Funktion mit wachsender Bedeckung ein Minimum durchläuft und dann bis zu einem Wert ansteigt, der annähernd der Austrittsarbeit des Alkalimetalls entspricht (60,63,88). Auch die theoretischen Berechnungen von Lang (89) zur Alkalimetalladsorption an Metalloberflächen lassen ein solches Verhalten erwarten.

In Tabelle 4.3 sind für die 3 wichtigsten Fe-Kristallorientierungen die Verhältnisse zwischen $\Delta\phi_K(\min)$, $\Delta\phi_K(\max)$ und den entsprechenden Konzentrationen an

Tabelle 4.3 Vergleich von $\Delta\phi$-Änderungen und den entsprechenden n_K

	Fe(111)	Fe(100)/17/	Fe(110)/63/
$\Delta\phi_K$(min) (eV)	2.55	2.35	3.7
n_K(min) (K-Atome/cm^2)	4.35×10^{14}	3.9×10^{14}	3×10^{14}
$\Delta\phi_K$(max) (eV)	2.5	2	2.8
n_K(max) (K-Atome/cm^2)	5.8	5.5	5.3

Kalium aufgeführt. Mit dem Wert für die Austrittsarbeit der (110)-Fläche von 5 eV (63) und für den der (100)-Fläche von 4.67 eV (90) läßt sich näherungsweise die Austrittsarbeit der reinen (111)-Fläche zu 4.4 eV abschätzen. Die Austrittsarbeit der K-bedeckten (111)-Fläche bei dem Minmum $\Delta\phi_K$(min) bestimmt sich zu 1.85 eV in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden im System K/W (62) und im System K/Mo, K/W (80). Diese experimentellen Ergebnissen bestätigen, daß das Minimum der absoluten Austrittsarbeit ϕ (min) weitgehend unbhängig vom Substrat ist, was auch die theoretischen Kalkulationen von Lang (89) zeigten, die einen Wert von 1.7 eV für adsorbiertes Kalium ergaben. Die ermittelte Austrittsarbeit bei der maximal erreichbaren K-Bedeckungsdichte beträgt 1.9 eV, ein Wert der um ca.0.4 eV niedriger liegt als der von 2.30 eV (91) und

von 2.28 eV (92) für polykristallines Kalium. Dies ist darauf zurückzuführen -wie schon in Abschnitt 4.3 erwähnt wurde-, daß die Monoschichtbelegung nicht erreicht werden konnte, was auch durch das Fehlen der Überstruktur bei maximaler Bedeckung belegt wird.

Wie Tabelle 4.3 zeigt, scheint die dem Wert von $\Delta\phi_K(\min)$ entsprechende K-Konzentration $n_K(\min)$ an der offeneren Fläche höher zu sein in Übereinstimmung mit den Beobachtungen im System K/W (62). Dies könnte darauf zurückführen zu sein, daß die K-Atome an der "rauheren" Oberfläche tiefer in den "Unebenheiten" der Oberfläche lokalisiert sind, was zu einer teilweisen Abschirmung der Dipol-Dipol Wechselwirkung führen sollte.

4.6.3 Bindungsenergie

Die Analyse des $\Delta\phi$-Verlaufs in Abschnitt 4.5, 4.6.1 und 4.6.2 zeigte, daß für kleine Bedeckungsgrade das adsorbierte K "quasiionisiert" vorliegt und mit zunehmender Belegung eine weitgehende Depolarisation der Oberflächendipole erfolgt. Gerlach und Rhodin (59) sowie Schmidt und Gomer (75) fanden im System Na,K,Cs/Ni bzw. K/W eine Abnahme der Bindungsenergie mit wachsender Bedeckung, was sie auf die durch die Depolarisation der Oberflächendipole bewirkte Abnahme des Dipolmoments zurückführten.

In Abb.4.10 sind die aus dem ϕ_K-Verlauf in Abb.4.5 ermittelten differentiellen(a) und mittleren Werte(b) des Dipolmoments zusammen mit den aus den Abb.4.3 und 4.4 nach dem Redhead-Verfahren qualitativ bestimmten Bindungsenergien(c) als Funktion der K-Belegung aufgetragen. Man kann erkennen, daß das differentielle Dipolmoment(a) mit wachsender K-Belegung zur Desorp-

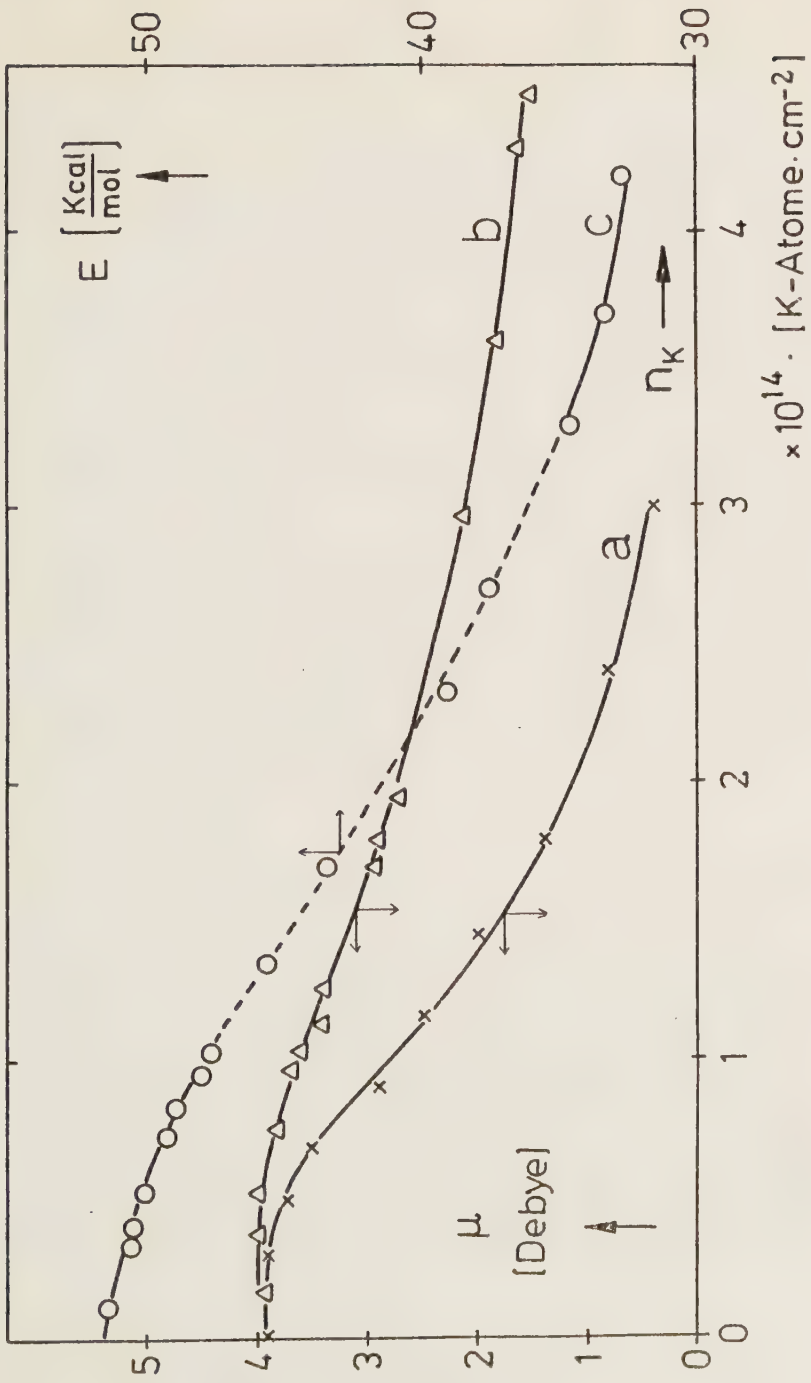


Abb. 4.10 Dipolmoment und Bindungsenergie als Funktion der K-Belegung

tionsenergie(c) parallel verläuft. Dies verdeutlicht, daß der kontinuierlich starke Abfall der Bindungsenergie davon herrührt, daß mit wachsender Bedeckung eine weitgehende Depolarisation der Oberflächendipole erfolgt und somit die adsorbierten K-Atome immer weniger ionischen Charakter besitzen. Diese Erklärung spricht dafür, daß für kleine Bedeckungsgrade das adsorbierte K "quasiionisiert" vorliegt. Der mittlere Wert des Dipolmoments korreliert gleichfalls mit dem mittleren Wert der Bindungsenergie für die adsorbierten K-Atome, die in dem α-und β-Zustand vorliegen. Die schwache Abnahme in der Bindungsenergie bis zu einer Belegung von $n_K=0.78x10^{14}cm^{-2}$, wo scharfe 3x3-Zusatzreflexe erscheinen, zeigt, daß Abstoßungswechselwirkungen zwischen den adsorbierten K ausgeübt werden. Für die Wechselwirkungen sind neben der direkten Dipol-Dipol-Abstoßung auch indirekte Wechselwirkungen über das Metallgitter in Betracht zu ziehen (93).

4.6.4 LEED

Im Unterschied zur K-Adsorption an den beiden anderen Fe-Flächen Fe(100) (17) und Fe(110) (63) wird bei kleiner Bedeckung eine LEED-3x3 Überstruktur beobachtet. Aus dem vorgestellen Überstrukturmodell (Abb.4.2) wird deutlich, daß der Abstand zwischen den adsorbierten K-Atome mit 12.16Å sehr groß ist. Da die maximale Intensität erst nach Tempern bei 580 K erreicht werden konnte, kann auch eine Interpretation dieser Struktur über eine Oberflächenrekonstruktion nicht ausgeschlossen werden.

Wie aus den thermischen Desorptionsspektren hervorgeht, ist bei einem absoluten Bedeckungsgrad θ_K von 1/9

der ß-Zustand vollständig aufgefüllt. Die danach eintretende geringfügige Abnahme der Bindungsenergie für adsorbierte K-Atome zeigt, daß Wechselwirkungen zwischen den Adteilchen existieren. Die Energie wurde zu ca. 3 Kcal/mol abgeschätzt. Daß der der 3x3-Überstruktur zugeordnete Bedeckungsgrad ausgezeichnet mit den thermischen Desorptions- und $\Delta\phi$-Daten korreliert, spricht jedoch gegen ein Rekonstruktionsmodell. Es erscheint daher plausibler, daß die Intensitätserhöhung der 3x3-Reflexe nach dem Tempern auf die Uberwindung einer hohen Diffusionsbarriere an der relativ "rauhen" (111)-Fläche zurückzuführen ist. Fin ähnliches LEED-Bild wurde auch von Gerlach und Rhodin im System Na/Ni(110) beobachtet, wo bei einem Bedeckungsgrad von θ_K=1/9 eine R_x(3x3)-Struktur ausgebildet wurde (58). Die gleichen Autoren haben für die Systeme K,Cs,Na/Ni(100) und Ni(111) auch verschiedene andere Überstrukturen bei kleinen Bedeckungsgraden gefunden und jeweils als geordnete Adsorbatstrukturen erklärt.

Bei monoatomarer Bedeckung wurden in vielen Alkalimetall/Metall-Systemen Zusatzreflexe im Beugungsbild beobachtet (58,61,63,76,94,95). Aber sowohl in der vorliegenden Arbeit als auch für Fe(100) (17) konnten für die maximal erreichbare K-Konzentration keine Zusatzreflexe im LEED-Bild gefunden werden. Der Grund ist möglicherweise darin zu sehen, daß die Energie der K^+-Ionen im Ionenstrahl zu hoch war, um die Monoschichtbelegung zu erreichen (17). Es ließ sich lediglich eine Intensitätsschwächung für höhere K-Bedeckungen beobachten, was darauf hindeutet, daß die K-Atome mehr oder weniger regellos über die Oberfläche verteilt sind.

5. Der Einfluß von präadsorbiertem Kalium auf die Stickstoffadsorption an der Fe(111)-Oberfläche

5.1 Dissoziative Adsorption des Stickstoffs

5.1.1 Vorbemerkungen

Alle Adsorptionsexperimente wurden bei einem Druck von $1x10^{-4}$ Torr N_2 durchgeführt, wobei die obere Experimentierglocke vom unteren UHV-Kammerteil durch das Plattenventil abgetrennt war. Nach Zugabe einer bestimmten Gasdosis wurde dann vor jeder AES-Messung auf einen N_2-Druck $5x10^{-9}$ Torr abgepumpt. Eine Beeinflussung der Oberflächenkonzentration an adsorbiertem Stickstoff durch die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit gasförmigem N_2 konnte dadurch vermieden werden.

Da das Adsorptionsverhalten sehr stark durch die jeweilige Volumenkonzentration an gelöstem Stickstoff beeinflußt wird (17,8,9), wurde die Probe vor jedem Adsorptionsexperiment unter denselben Bedingungen vorbehandelt: Der Kristall wurde zunächst jeweils hohen Dosen (10^7L) an N_2 ausgesetzt, um eine Sättigung der Oberflächenbereiche mit gelöstem Stickstoff zu erreichen. Nach dem Argonionenbeschuß bei 540 K und anschließendem Tempern bei 830 K wurde bei der jeweiligen Temperatur die Adsorption von Stickstoff durchgeführt.

5.1.2 AES-Untersuchungen

5.1.2.1 Der Einfluß von präadsorbiertem Kalium auf die Adsorptionsgeschwindigkeit

Die Adsorption des Stickstoffs wurde über die Zunahme des 380 eV N-Augerpeaks gemessen. (Abb.5.1) Für kleine Modulationsamplituden gilt, daß die peak-to-peak Höhe dieses Signals proportional zur Stickstoffoberflächenkonzentration ist (8). Das Verhältniss y_N der Peak-to-Peak Augeramplituden des Stickstoff-Augerübergangs

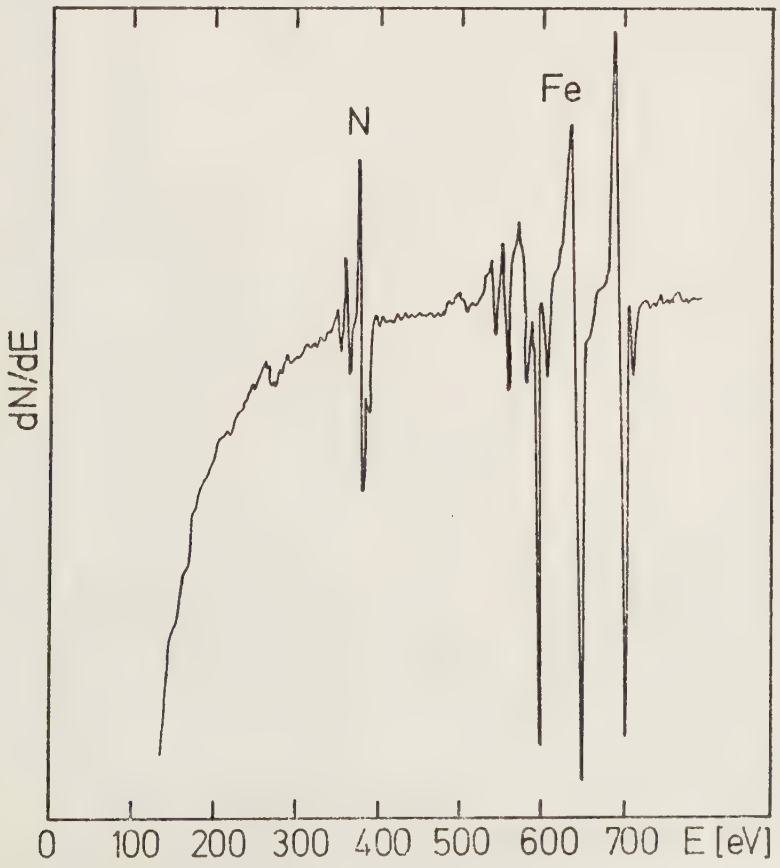


Abb. 5.1 Augerspektrum einer Stickstoff-bedeckten Fe-Oberfläche

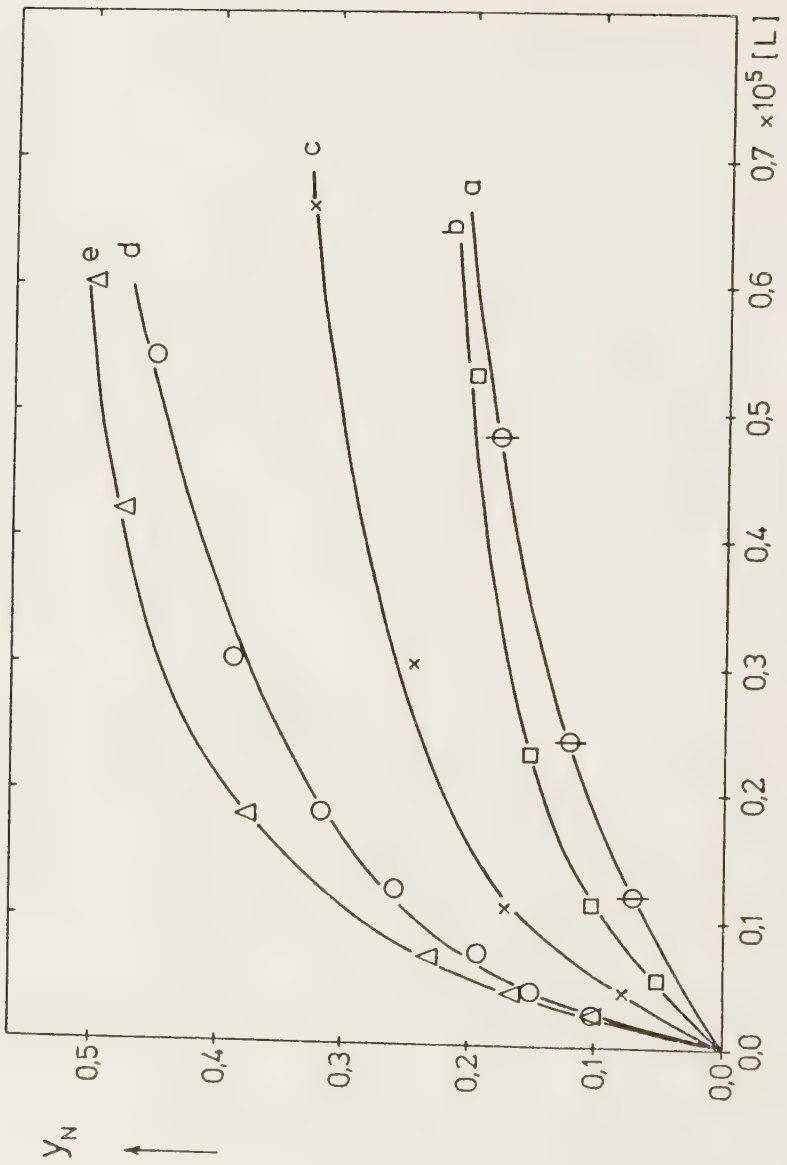


Abb. 5.2 Änderung der N-Oberflächenkonzentration als Funktion der N_2-Dosis für unterschiedliche n_K: a) n_K=0, b) n_K=0.43, c) n_K=0.83, d) n_K=1.7, e) n_K=2x10^{14}cm^{-2}

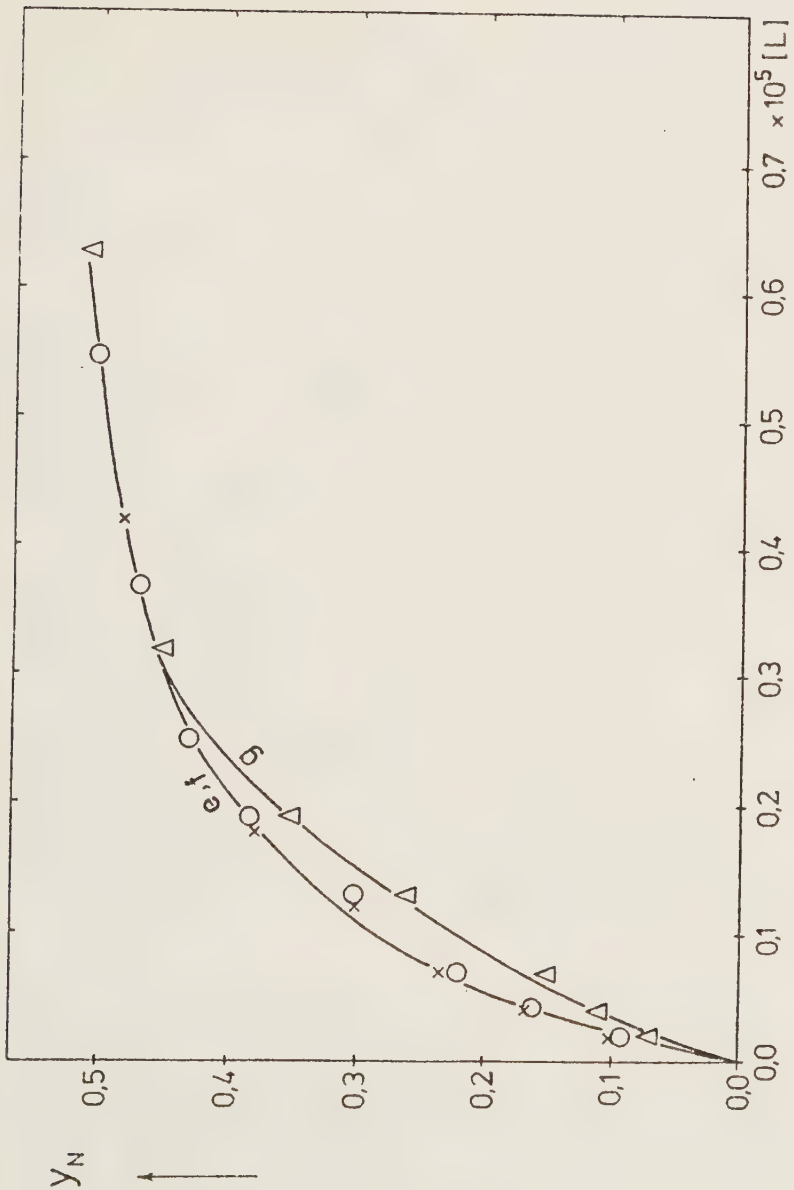


Abb. 5.2 e) n_K=2, f) n_K=2.9, g) n_K=3.2x10^{14}K-Atome/cm^2

bei 380 eV zu dem des Eisens bei 650 eV kann somit als Maß für die relative Oberflächenkonzentration an atomar adsorbiertem Stickstoff dienen.

Zum Vergleich der Adsorptionsgeschwindigkeit zwischen der reinen und K-vorbedeckten Fe(111)-Oberfläche wurde die Temperatur von 430 K ausgewählt, da hier keine Beeinflussung der Stickstoffadsorption durch im Restgas befindlichen Wasserstoff stattfinden konnte, und auch bei höheren K-Bedeckungen noch keine bedeutende K-Desorption auftritt. Die Adsorptionskurven bei dieser Adsorptionstemperatur geben dabei den dissoziativ atomar adsorbierten Stickstoff wieder. Abb.5.2(A,B) zeigt die Änderung der Konzentration an atomar adsorbiertem Stickstoff als Funktion der N_2-Dosis für die reine und die mit unterschiedlichen K-Konzentrationen n_K vorbedeckte Oberfläche. Es zeigt sich, daß mit zunehmender K-Vorbedeckung die Adsorptionsgeschwindigkeit zunimmt und ferner in allen Fällen dieselbe maximale Oberflächenkonzentration an atomar adsorbiertem Stickstoff erzielt wird. Verfolgt man für noch höhere K-Vorbelegungen die Stickstoffadsorption, so stellt man fest, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit nicht weiter zunimmt sondern wieder kleiner wird. Hingegen nimmt die maximale Oberflächenkonzentration an N_{ad} kaum merklich ab.

Aus der Steigung der Kurven in Abb.5.2(A,B) läßt sich der entsprechende Anfangshaftkoeffizient der Stickstoffadsorption berechnen. Der Haftkoeffizient S, der als das Verhältnis von Adsorptionsgeschwindigkeit zu der Stoßzahl der N_2-Molekel mit der Oberflächeneinheit pro Zeiteinheit definiert ist, ergibt sich aus

$$dn_N/dt = S.dN/dt \qquad (5.1)$$

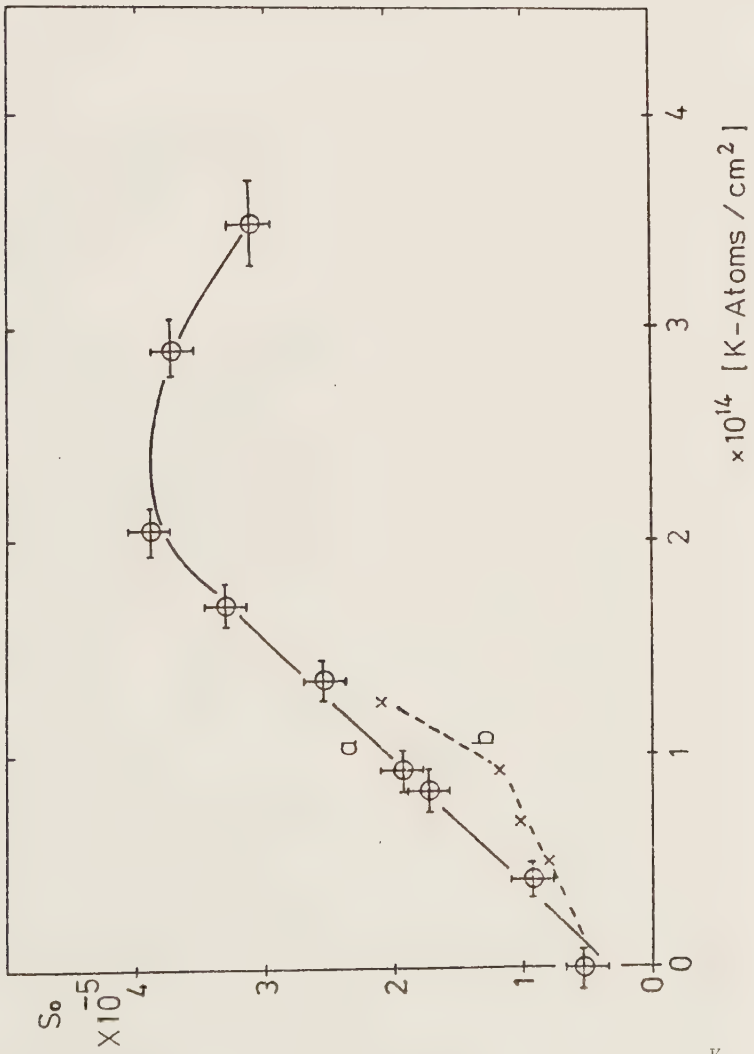


Abb. 5.3 Variation der Anfangshaftwahrscheinlichkeit S_o^K für dissoziative Stickstoff-Adsorption mit der K-Vorbelegung

Bei dissoziativer Adsorption ergibt sich die Stoßzahl dN/dt aus der kinetischen Gastheorie zu

$$dN/dt = 2P/(2\pi MRT)^{1/2}$$

$$= 7.02.10^{22}.P(MT)^{-1/2}(\text{Atome/cm}^2.\text{sec}) \quad (5.2)$$

P = Gasdruck in Torr
M = Molekulargewicht
T = Temperatur des Gases in K

Die Umrechnung der y-Werte in absolute Teilchenzahlen n_N erfolgte anhand der an der Fe(100)-Fläche gefundenen Beziehung (8,9), wonach ein y-Wert von 0.9 einer Konzentration von $6x10^{14}$ N-Atomen/cm^2 entspricht. In 5.3(Kurve a) sind die so gewonnenen Anfangshaftkoeffizienten als Funktion der K-Vorbelegung aufgetragen. So bestimmt sich der Anfangshaftkoeffizient $S_o^K(N)$ an der K-promotierten Oberfläche(n_K=$2x10^{14}$ Atome/cm^2) zu $3.9x10^{-5}$, wohingegen er an der reinen (111)-Oberfläche $4.7x10^{-6}$ beträgt, in Übereinstimmung mit früheren Adsorptionsuntersuchungen an diesem System (9). Die Vorbelegung an K von $2x10^{14}$ Atome/cm^2 beschleunigt die dissoziative Stickstoffadsorption also um den Faktor 8. Bis zu einer K-Konzentration von $n_K = 2x10^{14}cm^{-2}$ findet man einen linearen Zusamenhang zwischen $S_o^K(N)$ und n_K. Bei einem n_K Wert von $2.5x10^{14}cm^{-2}$ weist der Verlauf von $S_o^K(N)$ ein flaches Maximum auf und oberhalb dieser K-Konzentration nimmt der Haftkoeffizient mit wachsender K-Vorbelegung langsam ab. Für höhere n_K Werte als $3.5x10^{14}cm^{-2}$ ließen sich bei 430 K keine reproduzierbaren Adsorptionskurven erhalten, da bei solchen hohen K-Konzentrationen während der dissoziativen Stickstoffadsorption bereits eine merkliche K-Desorption erfolgt.

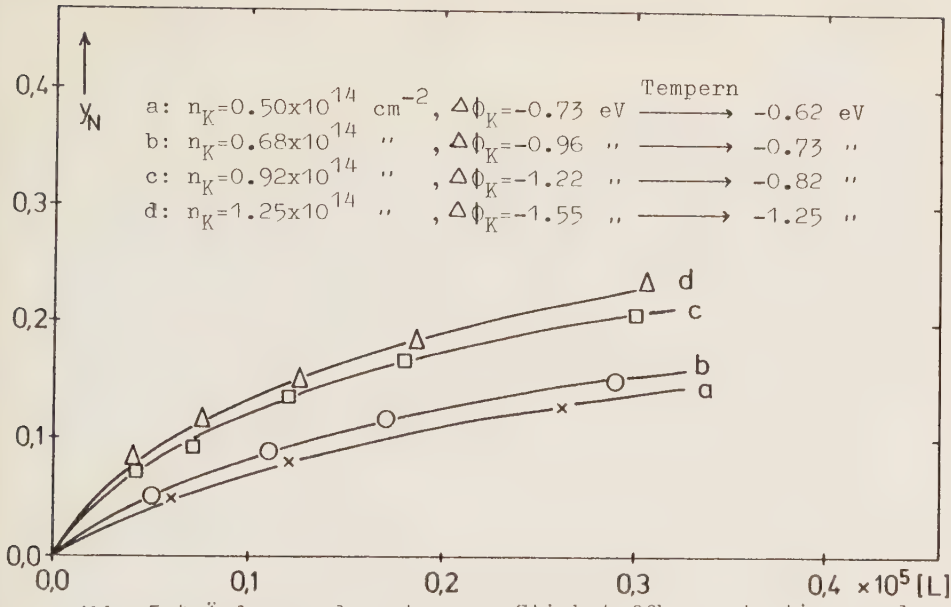


Abb. 5.4 Änderung der atomaren Stickstoffkonzentration an der getemperten Oberfläche als Funktion der N_2-Dosis für unterschiedliche n_K

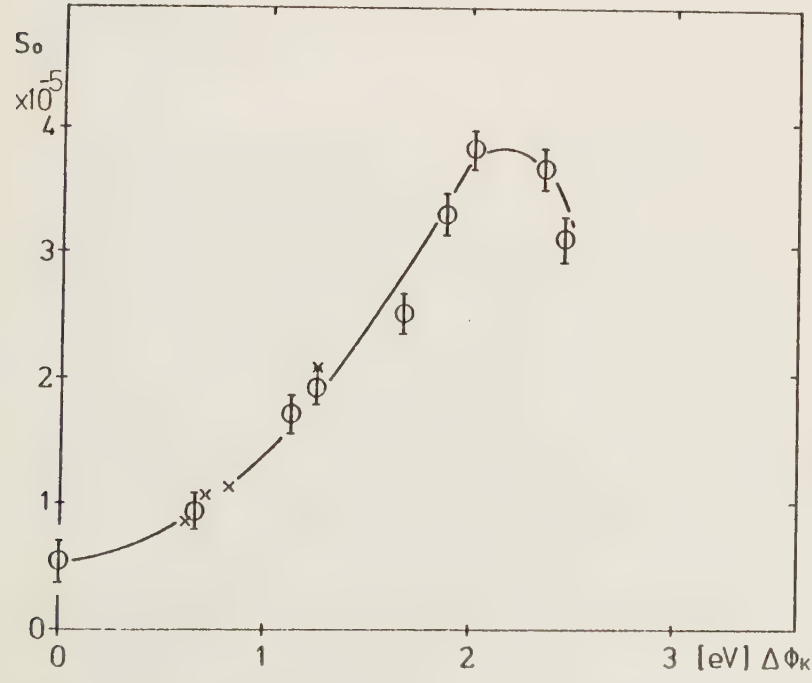


Abb. 5.5 Zusammenhang zwischen S_o^K und $\Delta\phi_K$ an der K-promotierten Oberfläche (x: nach Tempern)

Außerdem ließ sich bei den dafür benötigten langen Aufdampfzeiten bereits eine merkliche Kontamination der Oberfläche durch von der K-Quelle produziertes CO beobachten. Bei 430 K wird die maximale Oberflächenkonzentration an N_{ad} durch das präadsorbierten K nicht beeinflußt und bleibt selbst bei einer K-Bedeckungsdichte von 3.5×10^{14} Atomen/cm^2 unverändert, obwohl der Platzbedarf des adsorbierten K bereits 60% der gesamten Oberfläche beträgt.

An der Fe(100)-Fläche (17,34) war der Anfangshaftkoeffizient $S_o^K(N)$ an der mit Kalium ($n_K = 1.5 \times 10^{14} cm^{-2}$) promotierten Oberfläche ca. 280 mal größer als an der reinen Fläche. Der Wert für die maximale Anfangshaftwahrscheinlichkeit $S_o^K(N)$ von 3.9×10^{-5} entsprach jedoch dem an der Fe(111)-Oberfläche. Dies verweist auf eine Nivellierung der Flächenunterschiede an der K-promotierten Oberfläche bezüglich der dissoziativen Stickstoffadsoptionsgeschwindigkeit.

Eine weitere Serie an Adsorptionskurven wie in Abb.5.4 wurde aufgenommen, nachdem vorher die bei Raumtemperatur gebildete K-Adsorbatphase bei 580 K getempert wurde, um so die Gleichgewichtkonfiguration an K(ad) einzustellen. In Abb.5.3(Kurve b) wurde die aus Abb.5.4 berechnete Anfangshaftwahrscheinlichkeit mit den zuvor gemessenen Werten zusammen aufgetragen. Die Adsorptionsgeschwindigkeit wird durch das Tempern der K-Adsorptionsschicht allgemein langsamer. Es zeigt sich, daß je nach der K-Konzentration das Tempern einen größeren oder kleineren Unterschied bewirkt. Zugleich läßt sich eine Erhöhung in der Austrittsarbeit der K-promotierten Fläche nach dem Tempern feststellen. Dies muß darauf zurückgeführt werden, daß die bei Raumtemperatur adsorbierten K-Atome erst bei höherer Temperatur auf die energetisch günstigsten Adsorptions-

plätze diffundieren können. Diese ermöglichen offenbar ein stärkeres Eindringen der K-Atome in die Oberfläche, woraus ein kleinerer Abstand zwischen dem adsorbierten Kalium und der Oberfläche resultiert, was die geringere Austrittsarbeitserhöhung nach dem Tempern erklärt.

In Abb.5.5 ist der Zusammenhang zwischen dem Anfangshaftkoeffizienten und der vor und nach dem Tempern gemessenen $\Delta\phi$-Änderung an der K-vorbedeckten Fläche dargestellt. Man findet, daß der Anfangshaftkoeffizient der Stickstoffadsorption mit der $\Delta\phi$-Änderung des Kaliums korreliert. Dies verweist wiederum darauf, daß die dissoziative Chemisorption des Stickstoffs umso schneller erfolgt, je kleiner der energetische Abstand zwischen dem Ferminiveau und dem Vakuumniveau ist.

5.1.2.2 Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsgeschwindigkeit

Die Adsorption wurde im Temperaturbereich zwischen 210 und 430 K an der reinen und mit einer K-Konzentration von $n_K = 1.55 \times 10^{14} cm^{-2}$ vorbelegten Einsenoberfläche durchgeführt. Ein geringer Wasserstoffpartialdruck von ca.10^{-9} Torr in der N_2-Atmosphäre nach Zugabe von 1×10^{-4} Torr N_2 verursacht bereits bei Adsorptionstemperaturen von 300 K eine merkliche Inhibition der dissoziativen N_2-Adsorption. Der Wasserstoffpartialdruck konnte jedoch durch das mit flüssiger Luft gefüllte Kühlsystem, das quasi als Kryopumpe für den Wasserstoff wirkte, sehr drastisch reduziert werden. Die Adsorption erfolgte in allen Fällen unter identischen Bedingungen.

In Abb.5.6 ist die Zunahme der Stickstoffoberflächenkonzentration an der reinen Fläche als Funktion der

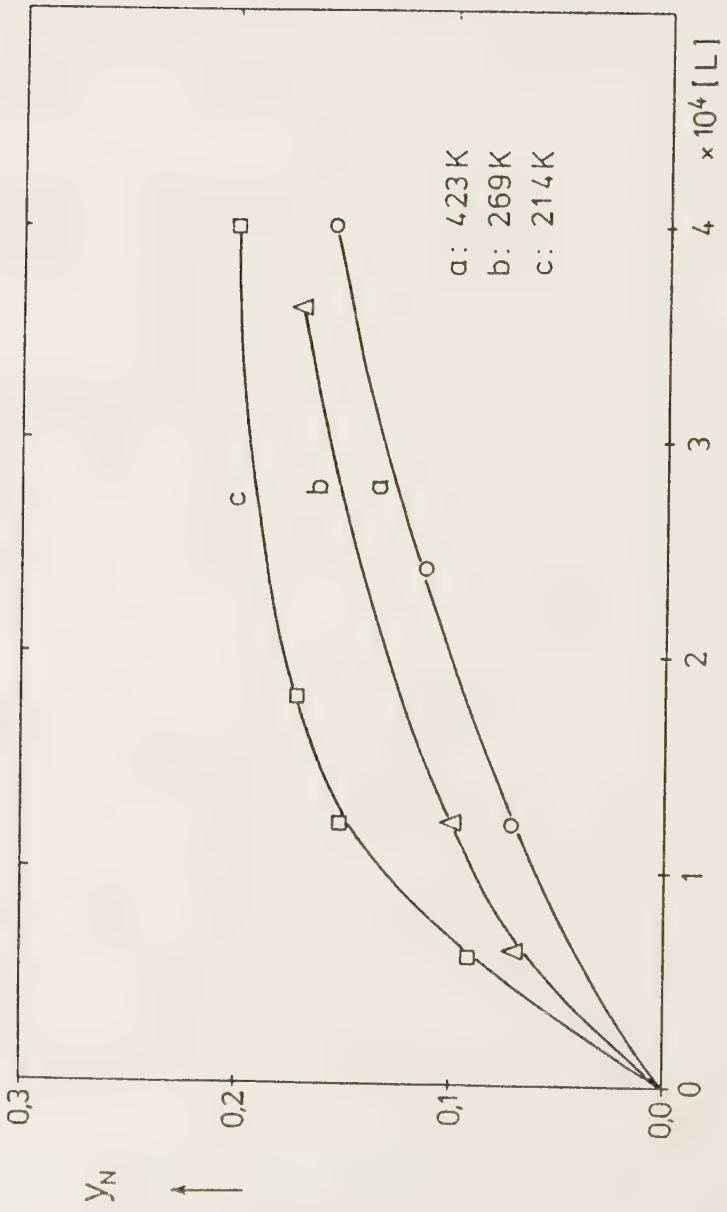


Abb. 5.6 Temperaturabhängigkeit der atomarer Stickstoff-Adsorptionsgeschwindigkeit an der reinen Oberfläche

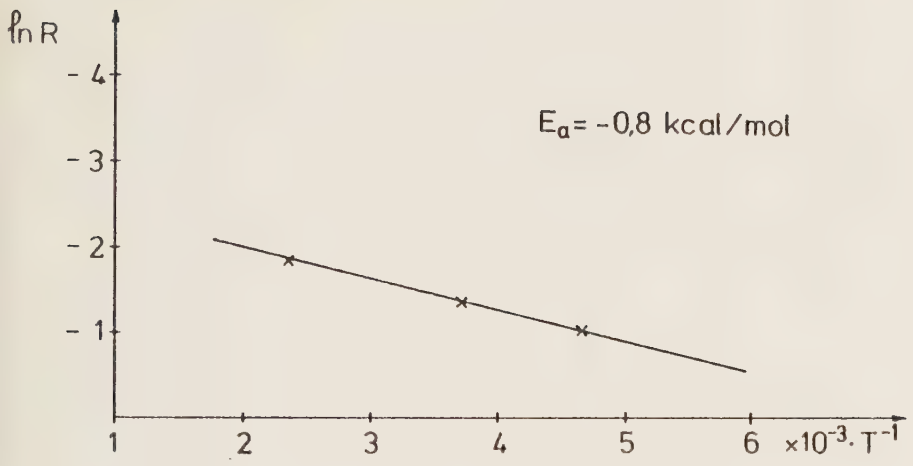


Abb. 5.7 Arrhenius Auftragung der dissoziative N_2-Adsorptionsgeschwindigkeit an der reinen Oberfläche

Dosis für verschiedene Adsorptionstemperaturen dargestellt. Mit zunehmender Adsorptionstemperatur nimmt die dissoziative Adsorptionsgeschwindigkeit ab. Trägt man für eine bestimmte Oberflächenbelegung y_N den Logarithmus der Adsorptionsgeschwindigkeit gegen 1/T auf, so läßt sich aus der Steigung der Geraden die "scheinbare" Aktivierungsenergie der Adsorption bestimmen. Die Arrhenius-Auftragung für die Stickstoffadsorption an der reinen Oberfläche ist in Abb.5.7 gezeigt. Die berechnete "scheinbare" Aktivierungsenergie beträgt -0.8±0.2 Kcal/mol.

Für die K-promotierte (111)-Oberfläche ist die Temperaturabhängigkeit der Stickstoffadsorptionsgeschwindihkeit in Abb.5.8 dargestellt. Abb.5.9 zeigt die entsprechende Arrhenius-Auftragung. Die daraus berechnete "scheinbare" Aktivierungsenergie beträgt -2.9±0.2 Kcal/mol.

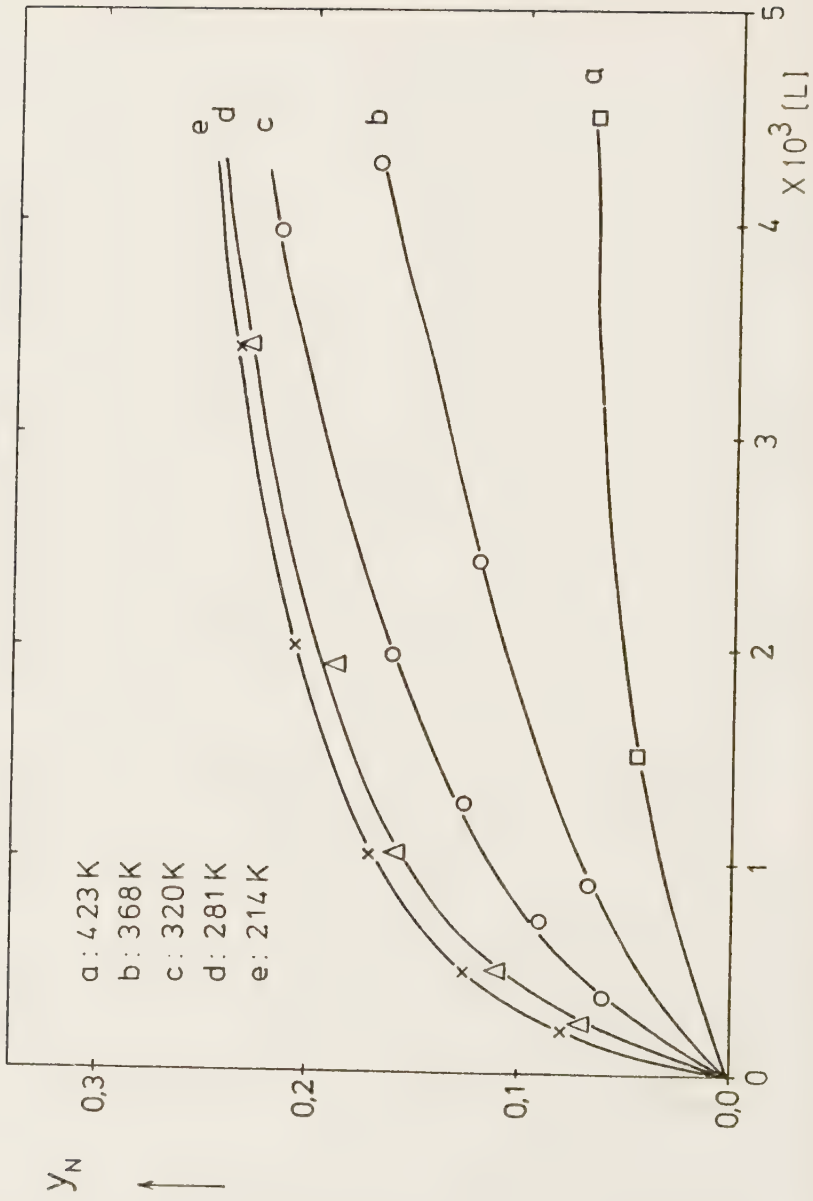


Abb. 5.8 Temperaturabhängigkeit der atomaren Stickstoff-Adsorptionsgeschwindigkeit für $n_K = 1.2 \times 10^{14}$ (K-Atome/cm^2)

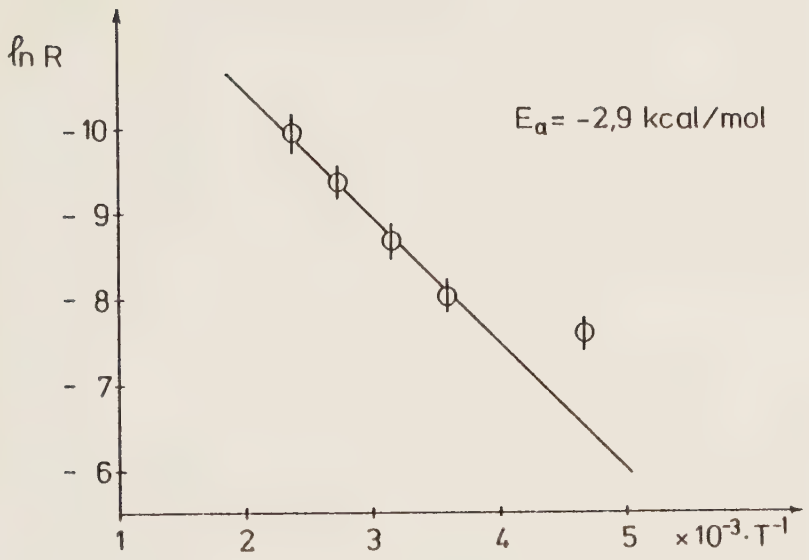


Abb. 5.9 Arrhenius Auftragung für K-promotierten Oberfläche

Weshalb die in Abb.5.9 dargestellten Arrhenius-Auftragung im tieferen Temperaturbereich eine merkliche Abweichung von linearen Verlauf aufweist, wird in der Diskussion erklärt.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß die "scheinbare" Aktivierungsenergie durch das präadsorbierte K gegenüber der reinen Fläche um 2.1 Kcal/mol kleiner wird und daß diese Abnahme die Adsorptionsgeschwindigkeit des atomar gebundenen Stickstoffs erhöht. Ferner wird deutlich, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit für die reine sowie die K-promotierte Oberfläche mit zunehmender Temperatur abnimmt. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Adsorption des Stickstoffs aus der Gasphase nicht direkt, sondern

über einen schwach gebundenen Zwischenzustand erfolgt, der sich mit steigender Temperatur negativ beeinflussen läßt.

Es sollte an dieser Stelle erwähnt werden, daß die mit AES oberhalb 210 K ermittelte Oberflächenkonzentration an Stickstoff von atomar gebundenem Stickstoff herrühren muß, da die molekulare Spezies bei dieser Temperatur schon desorbiert (siehe Abschnitt 5.2)

5.1.3 LEED-Untersuchungen

Der bei 430 K auf einer nicht rekonstruierten Fe(111)-Fläche adsorbierte Stickstoff führt im LEED-Bild bei relativ kleinen Bedeckungen (y_N = 0.1-0.2) zu dem Auftreten einer zusätzlichen 3x3 Überstruktur, in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen (9). Für höhere Bedeckungsgrade des Stickstoffs konnte eine Intensitätsschwächung der Grundgittereflexe sowie ein Anwachsen der Untergrundintensität beobachtet werden. Außerdem induziert die Stickstoffadsorption und nachfolgendes Tempern bei 510 K eine Reihe komplizierter LEED-Strukturen, deren Einheitszellen zu groß sind, um eine Erklärung als einfache Adsorbatstrukturen sinvoll erscheinen zu lassen. Die Bildung dieser Strukturen war jedoch nicht nur von der Stickstoffoberflächenkonzentration y_N, sondern ebenfalls von der Volumenkonzentration an N im Oberflächenbereich abhängig. Dies sollte der Grund dafür sein, daß eine Rekonstruktion an der (111)-Fläche eintritt. An der K-vorbelegten Oberfläche, wo die 3x3-Überstruktur durch adsorbierte Kaliumatome gebildet wurde, wurde mit wachsender Stickstoffoberflächenkonzentration lediglich eine Intensitätsschwächung der 3x3 K-Überstruktur beobachtet. Bei hohen K-Bedeckungen ($2x10^{14} cm^{-2}$) hingegen ist bei noch kleinerer Stickstoff-

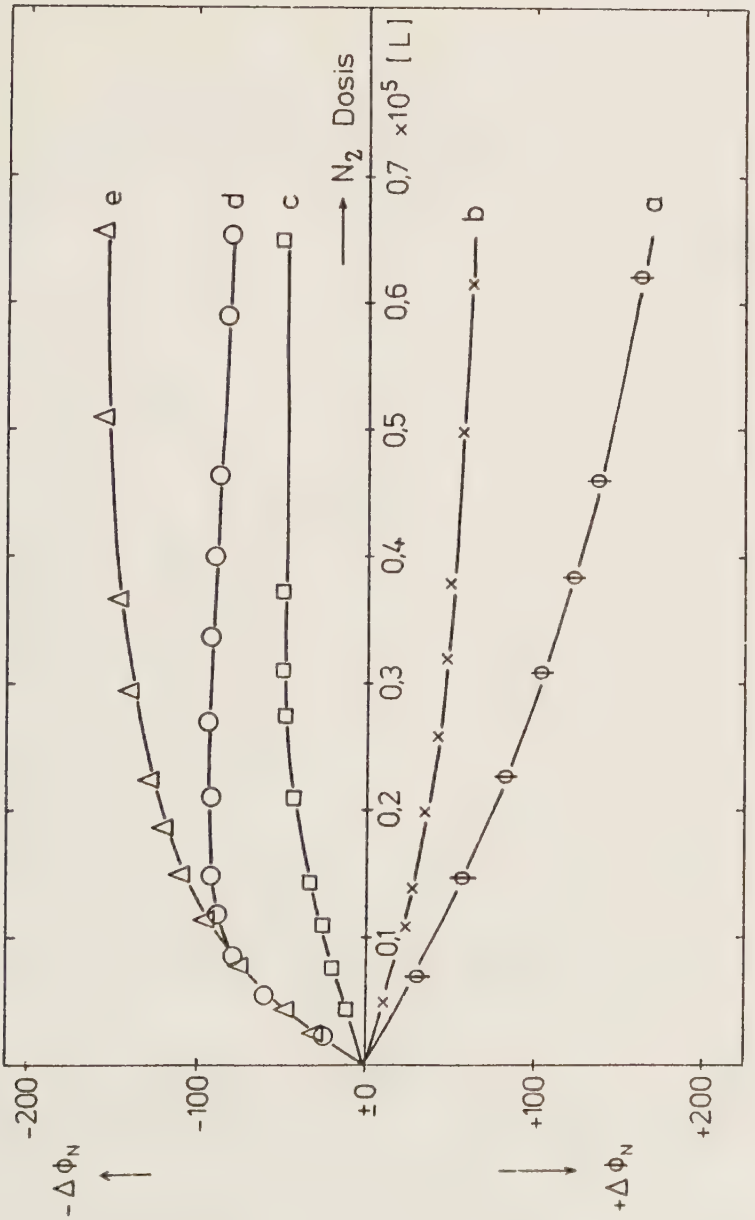


Abb. 5.10 $\Delta\phi$-Änderung als Funktion der N_2-Dosis bei 430 K für unterschiedliche K-Vorbelegungen: a) n_K=0, b) n_K=0.43, c) n_K=0.8, d) n_K=1.76, e) n_K=3.3x10^{14}K-Atome/cm^2

belegung eine schärfere und intensivere 3x3 Überstruktur ohne Tempern zu beobachten als an der reinen Oberfläche. Diese zusätzlichen Überstrukturreflexe waren auch nicht mehr von der Oberflächenbedeckung an Stickstoff abhängig wie an der reinen Oberfläche.

5.1.4 Änderung der Elektronenaustrittsarbeit

In Abb.5.10 ist die $\Delta\phi$-Änderung als Funktion der Stickstoff-Dosis bei 430 K für die reine Oberfläche und für unterschiedliche K-Vorbelegungen n_K dargestellt. Der Nullpunkt der Ordinate entsprach in allen Fällen der Austrittsarbeit der K-vorbelegten Fläche vor der N_2-Adsorption. An der reinen Oberfläche ruft die Stickstoffadsorption eine irreversible Austrittsarbeitserhöhung hervor (a in Abb.5.10). Diese Austrittsarbeitsänderung ist ausschließlich auf den atomar adsorbierten Stickstoff zurückzuführen, da selbst bei einem stationären N_2-Druck von $4x10^{-11}$ Torr und 430 K die Oberflächenkonzentration an N_2(ad) unmeßbar klein ist. Im Gegensatz zur Adsorption an der reinen Oberfläche ändert sich das Vorzeichen der $\Delta\phi$-Änderung je nach der Vorbelegung an Kalium. Während sich für kleine K-Bedeckungen die Austrittsarbeit mit zunehmender N_2-Dosis noch kontinuierlich erhöht, tritt für große K-Vorbedeckungen eine zunehmende Erniedrigung der Austrittsarbeit ein.

Abb.5.11 zeigt die Auftragung der Bedeckung an N(ad) gegen die jeweils verursachte Austrittsarbeitsänderung für die reine und mit unterschiedlichen K-Konzentrationen n_K vorbedeckte Oberfläche. Für die reine Oberfläche (In Abb.5.11 a) deutet der streng lineare Verlauf darauf hin, daß das induzierte Dipolmoment des Stickstoffadsorbatkomplexes von dem Bedeckungsgrad unabhängig

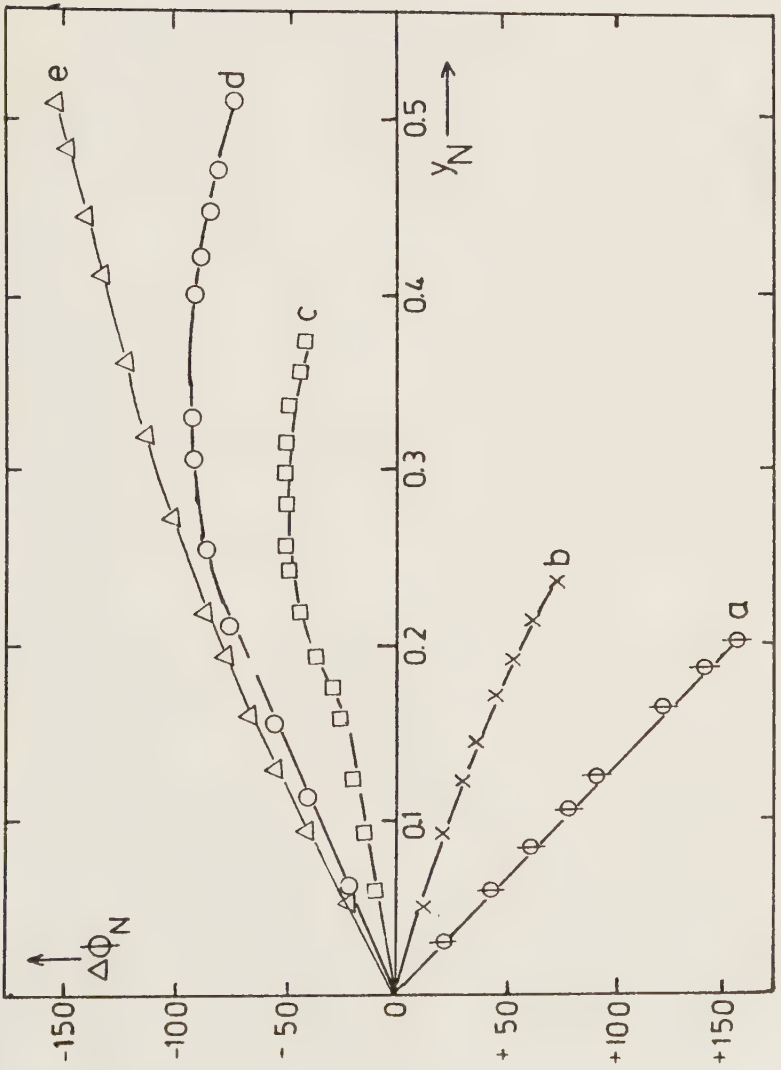


Abb. 5.11 Zusammenhang zwischen y_N und der $\Delta\phi$-Änderung
a) n_K=0, b) n_K=0.43, c) n_K=0.8, d) n_K=1.76,
e) n_K=3.3x10^{14} K-Atome/cm^2

ist. Wie in Abb.5.11 b-e gezeigt, existiert an der K-belegten Oberfläche kein linearer Zusammenhang mehr zwischen y_N und der entsprechenden $\Delta\phi$-Änderung. Für geringe K-Vorbedeckung, $n_K = 0.43 \times 10^{14} cm^{-2}$ nimmt die Austrittsarbeit mit zunehmender Oberflächenkonzentration an Stickstoff bis zu einem Wert von $y_N = 0.14$ mit einer kleineren Steigung als an der reinen Fläche in etwa linear zu. Danach wird die Steigung wieder größer. Für höhere K-Belegungen ($n_K = 0.83 \times 10^{14} cm^{-2}$) ergibt sich eine kontinuierliche Erniedrigung bis zu einem Wert y_N, der jeweils von der K-Vorbelegung abhängt, oberhalb dieses Werts kehrt sich dann das Vorzeichen der $\Delta\phi$-Anderung in Abhängigkeit von y_N wieder um. Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, daß die beobachtete Austrittsarbeitsänderung an der K-vorbedeckten Oberfläche nicht allein die fortschreitende Adsorption des atomaren Stickstoffs an den K-freien Oberflächenbereichen widerspiegelt.

Aus der anfänglichen Steigung der Kurve in Abb.5.11 läßt sich mit Hilfe der in Abschnitt 4.5 gegebenen Helmholtzschen Gleichung das anfängliche Dipolmoment des Adsorbatkomplexes bestimmen. In Abb.5.12 ist die Variation dieser Größe gegen die K-Vorbelegung n_K bei einer Temperatur der Stickstoffadsorption von 430 K aufgetragen. Das scheinbare Dipolmoment der Koadsorptionsschicht nimmt bis zu einer K-Konzentration von $n_K = 0.1 \times 10^{15} cm^{-2}$ linear zu und flacht dann ab. Die Untersuchungen in unserem Laboratorium für die K-vorbedeckte Eisen (100)-Oberfläche (17) stehen damit in guter qualitativer Übereinstimmung.

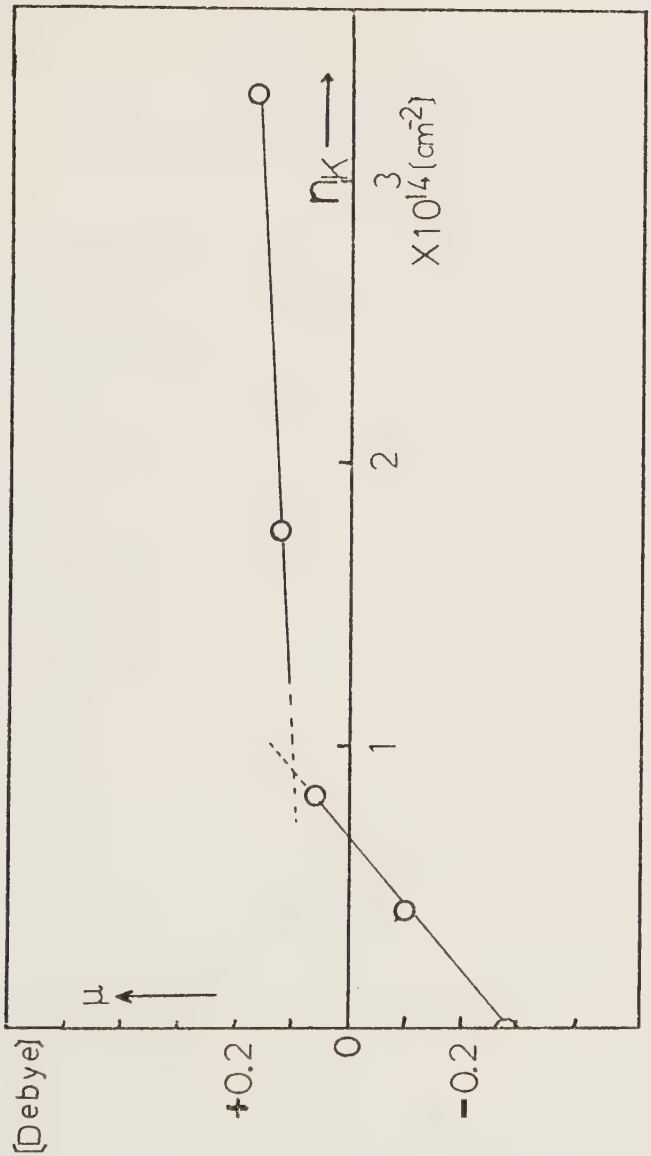


Abb. 5.12 Variation des anfänglichen Dipolmoments der Koadsorptionsschicht bei dissoziativer N_2-Adsorption an K-promotierten Oberflächen

5.1.5 Der Einfluß von präadsorbiertem Stickstoff auf die Kaliumadsorption

5.1.5.1 Änderung der Elektronenaustrittsarbeit

Um Hinweise auf mögliche komplizierte Oberflächenprozesse während der Adsorption des Stickstoffs an der K-vorbelegten Oberfläche zu erhalten, wurden die Messungen der Austrittsarbeit für die K-Adsorption an einer N-vorbedeckten Oberfläche durchgeführt. Auf eine saubere Oberfläche wurde bei 430 K bis zur Sättigung Stickstoff bei einem Druck von 4×10^{-4} Torr adsorbiert und danach die K-Adsorption bei 300 K verfolgt. Die Bestimmung der relativen Stickstoffkonzentration mit Hilfe der AES-Messung ergab einen y_N-Wert von 0.54, was ca.80% der maximalen Stickstoffkonzentration an dieser Fläche entspricht. In Abb.5.13 b ist die Änderung der Austrittsarbeit als Funktion von n_K für die mit y_N = 0.54 vorbedeckte Oberfläche dargestellt und Kurve a zeigt den $\Delta\phi$-Verlauf an der reinen Oberfläche. Der Nullpunkt der Ordinate in Kurve b entsprach dabei der Austrittsarbeitsänderung der mit Stickstoff vorbedeckten Fläche vor der K-Adsorption. In diesem Fall wurde die absolute Konzentration an K über den normierten y_K-Wert und die gemessene Dotierungszeit bestimmt. Es zeigt sich, daß die $\Delta\phi$-Änderung des Kaliums an der N-vorbedeckten Oberfläche mit zunehmender K-Konzentration viel geringer ist als an der reinen Oberfläche. So beträgt bei 4×10^{14} K-Atomen/cm^2 die Differenz etwa 0.4 eV. Bei kleinen K-Bedeckungen ist außerdem die Steigung $d\Delta\phi/dn_K$ für die N-vorbelegte Oberfläche gegenüber der an der reinen Oberfläche bedeutend größer.

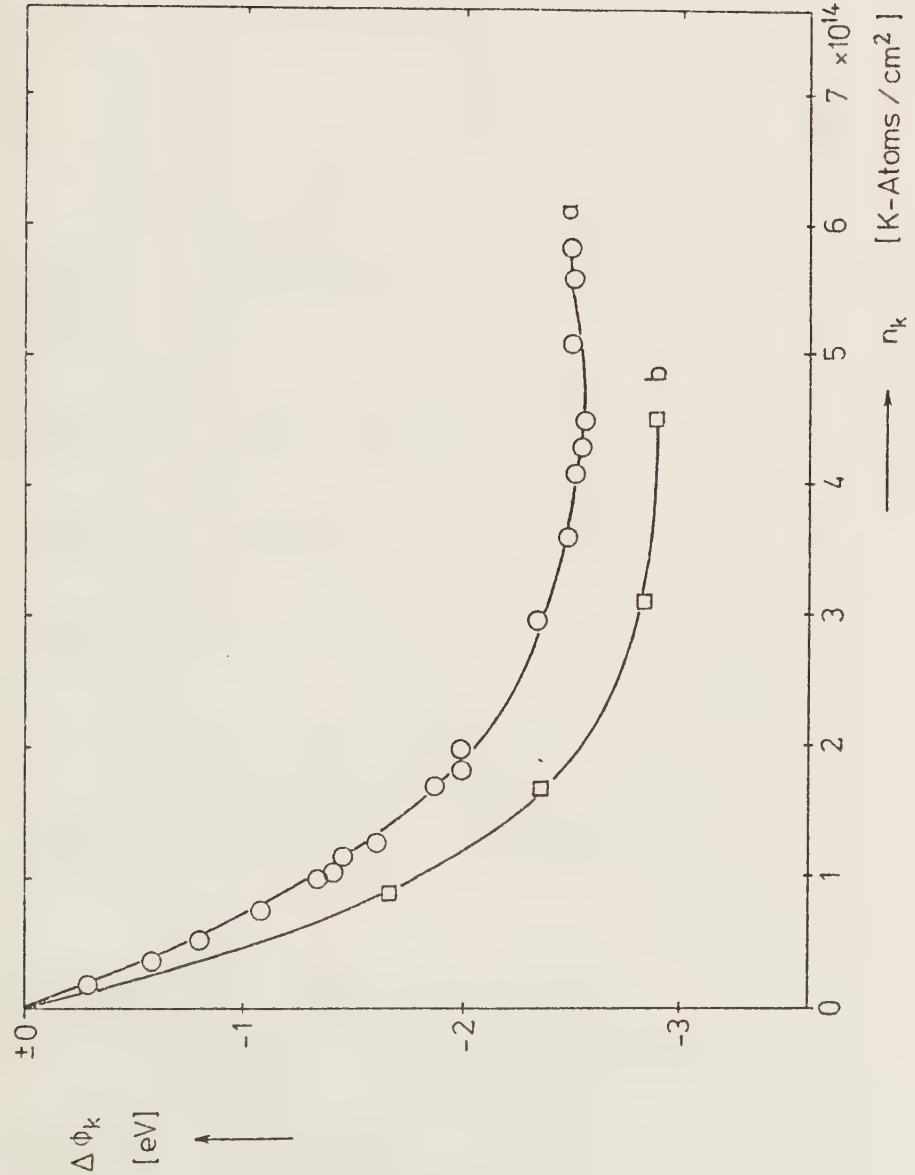


Abb. 5.13 $\Delta\phi$-Änderung als Funktion von n_K an der reinen und N-vorbedeckten Oberfläche: a) An der reinen Fläche b) An der N-vorbedeckten Fläche

5.1.5.2 Thermische Desorptionsspektroskopie

Um die Wechselwirkungen zwischen dem adsorbierten Kalium und dem dissoziativ chemisorbierten Stickstoff zu studieren, wurde die reine Oberfläche zuerst bei 300 K mit einer bestimmten K-Konzentration vorbelegt und dann Stickstoff bei 430 K adsorbiert. Wie im Abschnitt 4.4 bereits ausgeführt wurde, läßt sich die K-Desorption anhand der thermischen Desorptionsspektren für m/e = 39 verfolgen. Die gewünschte Oberflächenbedeckung an Kalium konnte dabei über die K-Dotierungszeit genau eingestellt werden. In Abb.5.14 (A) und (B) ist jeweils eine Serie von K-Desorptionsspektren nach unterschiedlicher Belegung an Stickstoff auf mit $n_K = 2.5 \times 10^{14} cm^{-2}$ vorbeckten Oberflächen dargestellt. Das Spektrum a zeigt im Vergleich dazu die K-Desorption von der reinen Oberfläche bei annähernd derselben Oberflächenbedeckung an K. Das K-Spektrum an der mit Stickstoff belegten Oberfläche unterscheidet sich von dem an der reinen Fläche dadurch, daß einmal das durch die nachfolgende Stickstoffadsorption hervorgerufene ausgeprägte Peakmaximum bei 700 K mit zunehmender Oberflächenbedeckung an päadsorbiertem Stickstoff anwächst und gleichzeitig zu geringfügig höheren Temperaturen hin verschoben wird. Außerdem findet man auch, daß der ß-Zustand für Kaliumdesorption an der reinen Oberfläche zu deutlich höheren Temperaturen hin verschoben ist.

Abb.5.14 g zeigt das K-Desorptionsspektrum nach der K-Adsorption an der mit Stickstoff ($y_N = 0.6$) präadsorbierten Oberfläche. Es entspricht im wesentlichen den Spektren d,e und f. Die Bindungszustände des Kaliums in der Koadsorbatphase sind also im wesentlichen unabhängig davon, ob die Oberfläche zuerst mit Stickstoff oder mit Kalium vorbelegt wird.

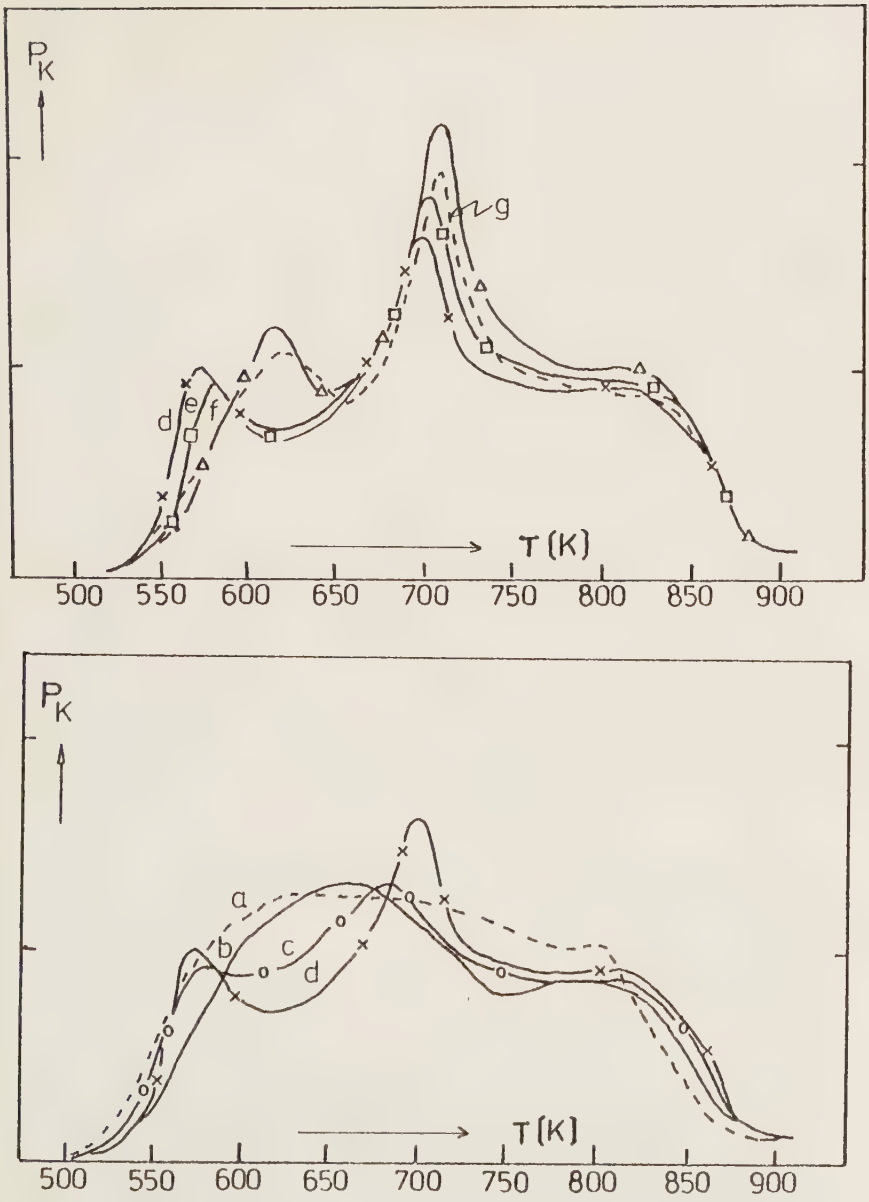


Abb. 5.14 K-Thermische Desorptionsspektren nach verschiedener Anfangsbelegung an Stickstoff auf mit $n_K=2.5\times10^{14}$ cm^{-2} vorbedeckte Oberflächen:a) $y_N=0$, b) $y_N=0.26$, c) $y_N=0.45$, d) $y_N=0.57$, e) $y_N=0.6$, f) $y_N=0.70$, g) an der mit $y_N=0.6$ präadsorbierten Oberfläche

5.2 Untersuchungen zur molekularen Adsorption von Stickstoff

5.2.1 Vorbemerkungen

Die Bildung der atomaren Stickstoffspezies vollzieht sich über die Dissoziation von molekular adsorbiertem Stickstoff. Um den dissoziativen Adsorptionsmechanismus und den Einfluß von praädsorbiertem Kalium auf die Adsorption der molekularen N_2-Spezies aufzuklären, wurde die Adsorption des molekularen Stickstoffs bei tiefer Temperatur verfolgt. Da an der reinen Oberfläche bereits oberhalb von 140 K eine merkliche Desorption eintritt, mußte die Probentemperatur bei diesen Untersuchungen weit unterhalb dieser Temperatur liegen. Mit Hilfe von $\Delta\phi$ und TDS wurden die Kinetik und Energetik der Adsorption von N_2 auf die reine und K-praädsorbierte Oberfläche detailliert untersucht. Dabei stellte sich insbesondere die Notwendigkeit der Benutzung von Oberflächen mit hoher Reinheit heraus.

5.2.2 Änderung der Elektronenaustrittsarbeit

5.2.2.1 Molekulare N_2-Adsorption an der reinen (111)-Oberfläche

Wird auf eine saubere Fe(111)-Oberfläche bei 120 K Stickstoff adsorbiert, so findet man bei einem N_2-Druck von 2×10^{-6} Torr eine maximale Erhöhung der Austrittsarbeit um 140 mV. Wird das System evakuiert, so bleibt ein beträchtlicher Anteil des N_2(ad) selbst bei 120 K noch irreversibel adsorbiert. Eine vollständige Desorption erfolgt erst nach Aufheizen der Probe auf 160 K. In Abb.5.15 ist die Änderung der

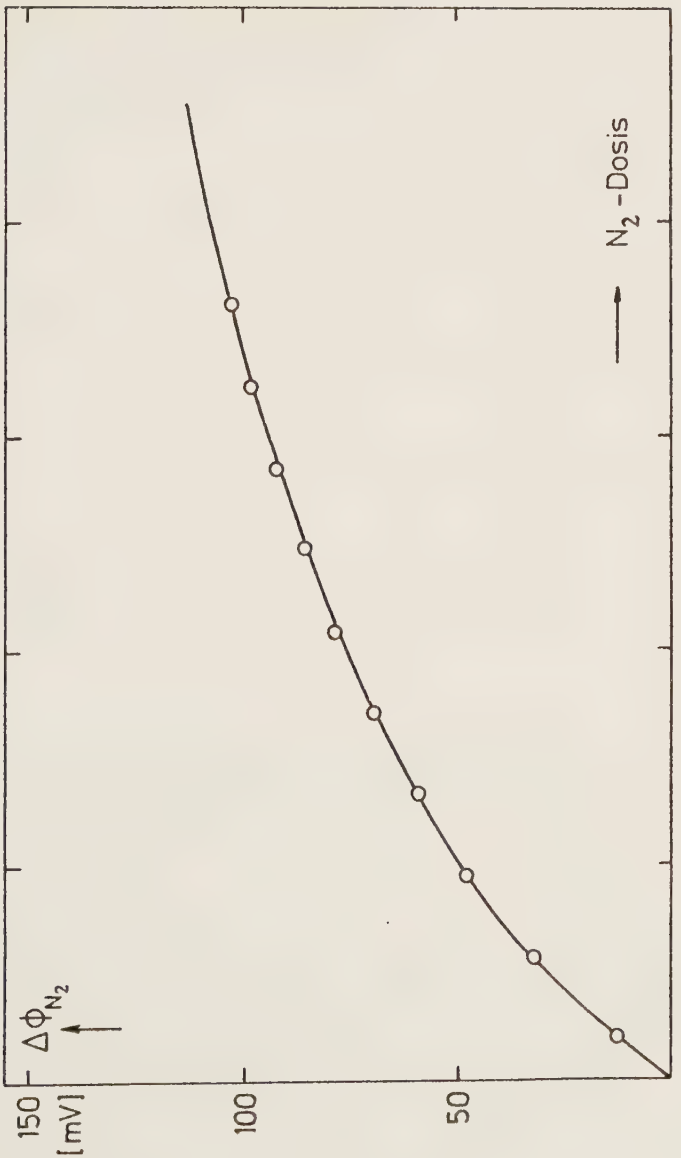


Abb. 5.15 Änderung der Austrittsarbeit als Funktion der N_2-Dosis an der reinen Oberfläche bei 125 K

Austrittsarbeit als Funktion der N_2-Dosis an der reinen Oberfläche bei 120 K dargestellt. Nach dem Langmuir Modell gilt für die jeweilige Oberflächenkonzentration an N_2(ad)

$$N_2(g) \rightleftharpoons N_2(ad)$$

$$d\theta_{N_2}/dt = k_1 P_{N_2} - (k_1 P_{N_2} + k_{-1})\,\theta_{N_2} \qquad (5.3)$$

Der relative Bedeckungsgrad θ_{N_2} ist dabei wie folgt defininiert:

$$\theta_{N_2} = n_{N_2}/N_s(max)$$

Wird die N_2-Adsorptionsgeschwindigkeit $d\theta_{N_2}/dt$ gegen den Bedeckungsgrad θ_{N_2} aufgetragen, dann kann k_1 und k_{-1} aus der Steigung der erhaltenen Geraden und dem Achsenabschnitt auf der θ_{N_2}-Achse bestimmt werden. Abb.5.16 zeigt die Auftragung der Geschwindigkeit des molekular adsorbierten Stickstoffs gegen den Bedeckungsgrad θ_{N_2}. Die maximal erreichbare Oberflächenkonzentration ergab sich aus den Flächen $\int pdt$ der thermischen Desorptionsmessungen näherungsweise zu 2.3×10^{14} Molekülen/cm^2, in Übereinstimmung mit den AES-Messungen. Eine Austrittsarbeitsänderung von 100 mV entspricht so 7×10^{13} adsorbierten N_2-Molekeln cm^{-2}. Es zeigt sich ein linearer Verlauf, wie er gemäß dem einfachen Langmuirmodell zu erwarten ist.

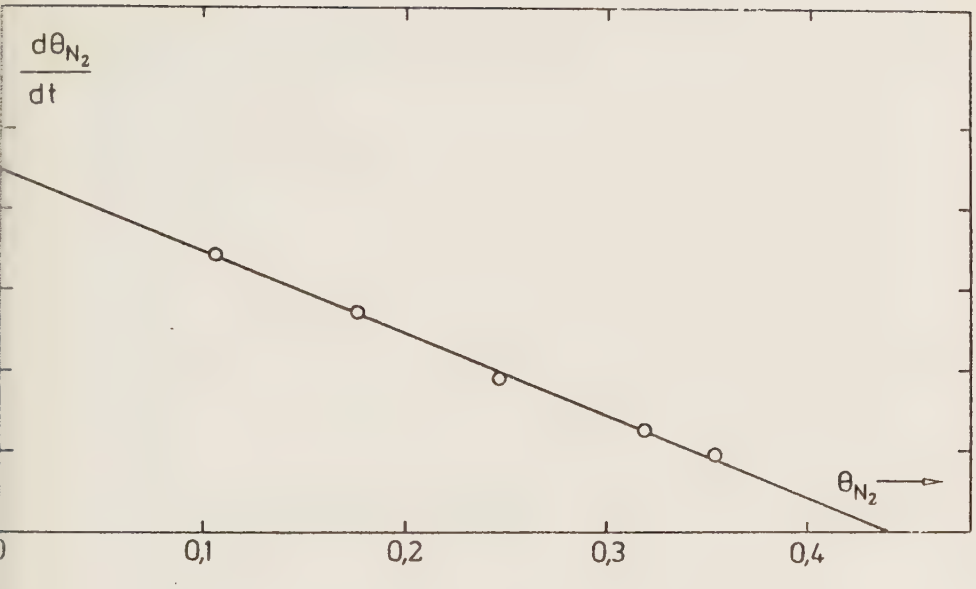


Abb. 5.16 Auftragung der Geschwindigkeit der molekularen Stickstoff-Adsorption gegen den Bedeckungsgrad $\theta_{N_2}(ad)$

Aus der Steigung und dem Abschnitt auf der $d\theta_{N_2}/dt$ -Achse in Abb.5.16 ergeben sich k_1 und k_{-1} zu 4.5×10^3 $(Torr)^{-1} sec^{-1}$ und $5.7 \times 10^{-3} sec^{-1}$. Mit diesem Wert für k_1 ermittelt sich der Haftkoeffizient für den molekular adsorbierten Stickstoff zu 2.4×10^{-3}. Dieser Wert ist um den Faktor ca.10^2 zu klein gegenüber demjenigen, den man normalerweise für eine molekulare Spezies erwarten würde.

Aus Abb.5.16 geht ferner hervor, daß die effektive Adsorptionsgeschwindigkeit $d\theta_{N_2}/dt$ schon bei $\theta_{N_2} = 0.46$ null wird. Dies muß darauf zurückgeführt werden, daß bei 120 K bereits ein gewisser Anteil der adsorbierten Spezies wieder desorbiert, sich also unter dem N_2-Druck von $2x10^{-6}$ Torr ein reversibles Adsorptions-Desorptions-gleichgewicht einstellt. Die Gleichgewichtskonzentration ist unter diesen Bedingungen dabei kleiner als die maximal erreichbare N_2(ad)-Oberflächenkonzentration. So entspricht bei einem Druck von $2x10^{-6}$ Torr der Term $k_1 P_{N_2}$ einem Wert von $9x10^{-3}$ sec^{-1}, der mit $k_{-1} = 5.7x10^{-3} sec^{-1}$ vergleichbar ist. Unter höheren N_2-Drücken erfolgt gleichzeitig eine dissoziative N_2-Adsorption: der atomar gebundene Stickstoff inhibiert dabei die molekulare N_2-Adsorption, weshalb die maximale Oberflächenbedeckung an N_2(ad) auch unter diesen Bedeckungen nicht erreicht werden konnte.

Da die Austrittsarbeitsänderung $\Delta\phi$ den Flächen der N_2-Desorptionspektren proportional ist (Abschnitt 5.2.3), konnte die $\Delta\phi$-Änderung als relatives Maß für die stationäre Oberflächenbedeckung an N_2(ad) benutzt werden. Um die isostere Wärme zu ermitteln, wurde bei verschiedenen Adsorptionstemperaturen jeweils die Austrittsarbeitsänderung unter einem N_2-Gleichgewichtsdruck P gemessen. Die ermittelten Adsorptionsisothermen sind in Abb.5.17 dargestellt. Da an der reinen Oberfläche bei 120 K nicht nur eine molekulare, sondern bereits eine dissoziative N_2-Adsorption zu beobachten ist, wurden die vorangegangenen Experimente erst durchgeführt, nachdem sich die Sättigungsbelegung an atomar gebundenen Stickstoff bei 140 K ($\Delta\phi_N$=140 meV) bereits eingestellt hatte. Aus diesen Adsorptionsisothermen läßt sich mit Hilfe der Clausius-Clapeyron Beziehung

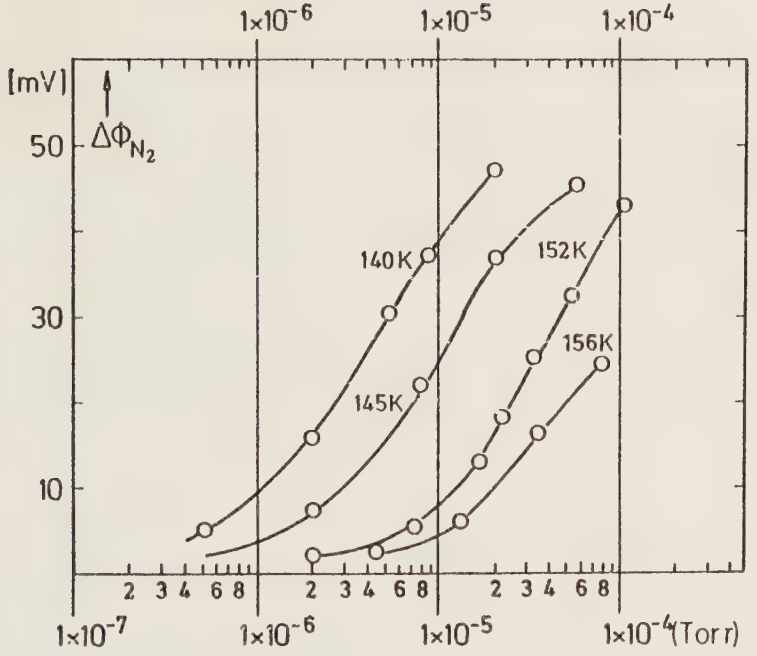


Abb. 5.17 N_2-Adsorptionsisothermen an Fe(111)

$$\left(\mathrm{d}\ln P/\mathrm{d}(1/T)\right)_\theta = -E_{ad}/R \qquad (5.4)$$

die isostere Adsorptionsenergie E_{ad} als Funktion des Bedeckungsgrades ermitteln (108). In Abb.5.18 sind die Geraden dargestellt, die sich bei einer Auftragung von ln P gegen 1/T bei konstantem Bedeckungsgrad ergeben. Aus der Steigung der Geraden ermittelt sich die isostere Adsorptionswärme zu 7.5±1 Kcal/mol. Für relativ niedrige Θ_{N_2}-Bedeckungen ist E_{ad} nahezu unabhängig vom Bedeckungsgrad. Dies läßt sich auch aus den TDS-Spektren folgern, wo der TDS-Peak mit wachsendem

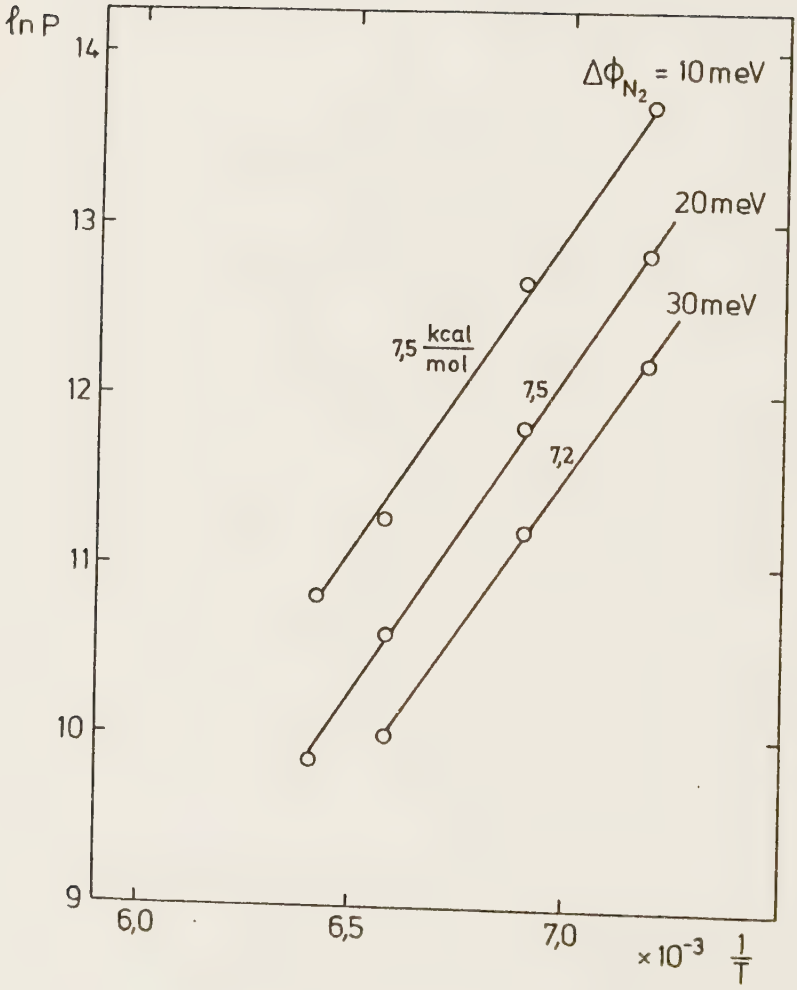


Abb. 5.18 Auftragung nach Clausius-Clapeyron

Bedeckungsgrad keine Temperaturverschiebung erfährt.

Die Aktivierungsenergie der Desorption bei nicht-aktivierter Adsorption entspricht der Adsorptionsenergie. Mit dem Wert für die Geschwindigkeitskonstante der Desorption k_{-1} von $5.7 \times 10^{-3} sec^{-1}$ und einem E_d-Wert von 7.5 ± 0.5 Kcal/mol bestimmt sich der Frequenzfaktor gemäß $k_{-1} = \nu_d . \exp(-E_d/RT)$ zu $2 \times 10^{11 \pm 1} sec^{-1}$.

Im Gegensatz zu den gegenwärtigen Befunden wurde früher mehrfach über eine Erniedrigung der Austrittsarbeit infolge N_2-Adsorption berichtet (9,96,123). In vorliegender

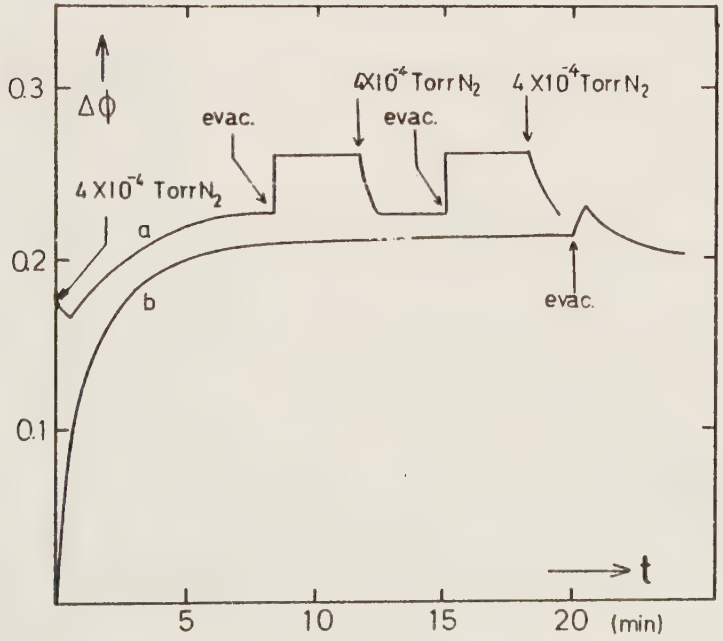


Abb. 5.19 Änderung der Austrittsarbeit einer H_2-vorbelegten Probe bei N_2-Adsorption

Arbeit ließ sich ausschließlich nach der Adsorption des Stickstoffs auf die mit H_2(30 L) vorbedeckte Oberfläche bei 144 K eine reversible Erniedrigung der $\Delta\phi$-Änderung feststellen (Abb.5.19). Wird bei 140 K Stickstoff unter einem Druck von $4x10^{-4}$ Torr adsorbiert und dann die Gasphase abgepumpt, so beobachtet auch man eine noch geringfügige Zunahme der $\Delta\phi$. Berücksichtigt man, daß sich ein Wasserstoffpartialdruck 10^{-9}-10^{-8} Torr in der N_2-Atmosphäre von $4x10^{-4}$ Torr N_2 befindet, ist dieser Effekt auf die Anwesenheit des Wasserstoffs zurückzuführen. Aus diesen Ergebnissen wird der Grund klar gemacht, weshalb in älteren Arbeiten (9,96,123) eine Erniedrigung bei der N_2-Adsorption beobachtet wurde.

5.2.2.2 Molekulare N_2-Adsorption an der K-vorbelegten Oberfläche

Abb.5.20 zeigt die Austrittsarbeitsänderung als Funktion der N_2-Dosis für unterschiedliche K-Vorbelegungen bei 120 K. Wie für die molekulare N_2-Adsorption an der reinen Oberfläche läßt sich eine kontinuierliche Erhöhung mit steigender N_2-Dosis sowohl für kleine K-Konzentrationen beobachten, als auch für größere K-Vorbelegungen. Die maximale Erhöhung für $n_K = 0.7x10^{14} cm^{-2}$ betrug 210 mV. Mit wachsender K-Vorbelegung beobachtet man eine Zunahme in der Anfangssteigung des $\Delta\phi$-Verlaufs (b,e,f in Abb.5.20). Wird die N_2-Adsorption für noch höhere K-Vorbelegungen verfolgt (c,d in Abb.5.20), so läßt sich eine Abnahme sowohl der Anfangssteigung feststellen, als auch der maximalen Austrittsarbeitserhöhung.

Um qualitative Hinweise auf die Bindungsenergie der molekular adsorbierten Spezies zu erhalten, wurden

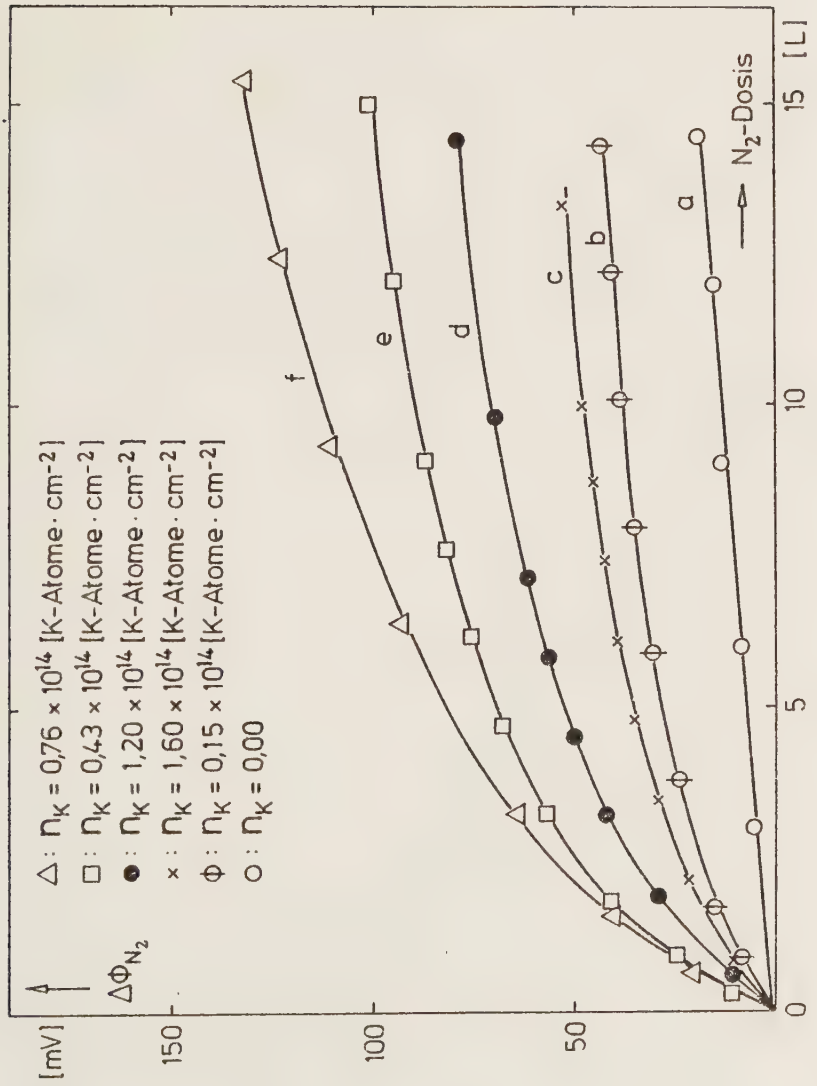


Abb. 5.20 Austrittsarbeitsänderung als Funktion der N_2-Dosis an der mit unterschiedlichen K-Konzentrationen vorbedeckten Oberfläche

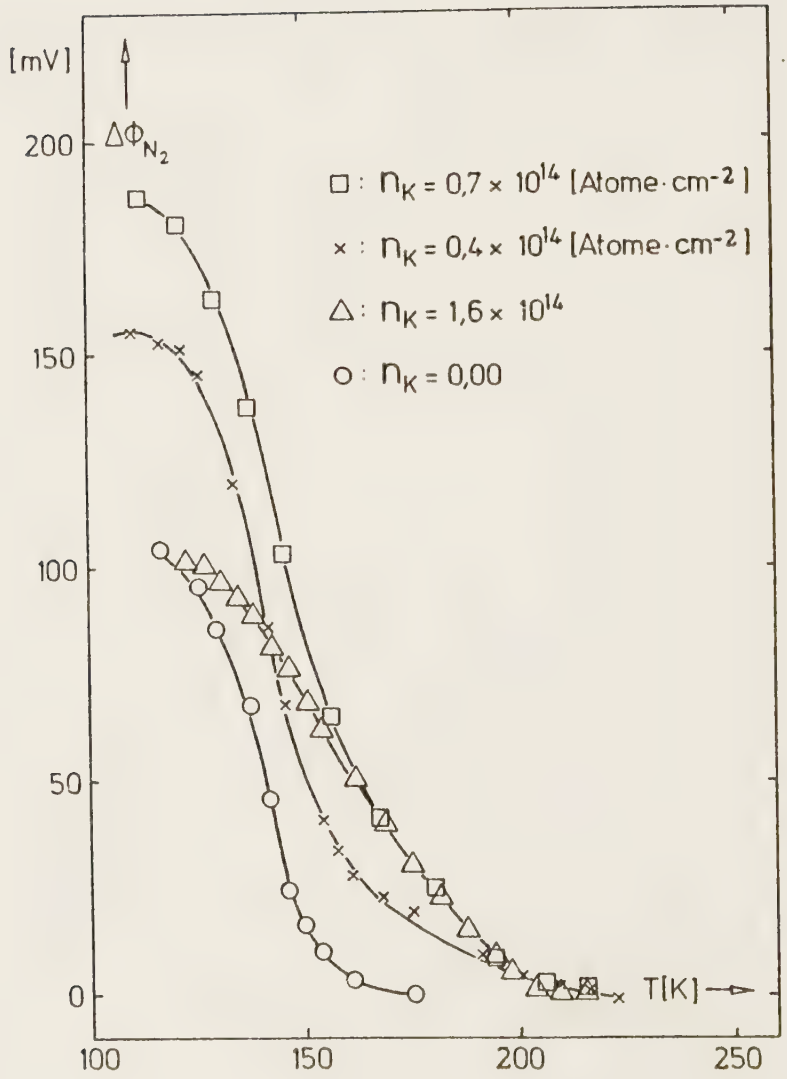


Abb. 5.21 Temperaturabhängigkeit der $\Delta\phi$-Änderung

nach der N_2-Adsorption bei 120 K die Probe langsam aufgeheizt und die Änderung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der Probentemperatur registriert. Abb.5.21 zeigt die Temperaturabhängigkeit der $\Delta\phi$-Änderung. Während an der reinen Oberfläche die adsorbierte N_2-Spezies bei 160 K bereits vollständig desorbiert wird, bleibt an der K-promotierten Oberfläche bei dieser Temperatur noch ein bedeutender Anteil adsorbiert. Eine vollständige Desorption erfolgt erst nach Aufheizen der Probe auf 210 K. Diese Beobachtungen verweisen darauf, daß die Adsorptionsenergie der molekularen Spezies an der promotierten Oberfläche größer ist als an der reinen Oberfläche.

5.2.3 Thermische Desorption

5.2.3.1 An der reinen Oberfläche

Abb.5.22 zeigt die thermischen Desorptionsspektren für m/e=30, nachdem die saubere (111)-Fläche mit unterschiedlichen Dosen an N_2^{30} bei 125 K belegt worden war. Während der N_2^{30}-Adsorption wurde die Austrittsarbeitsänderung registriert, und die Desorptionsspektren für die irreversible N_2^{30}-Adsorption wurden erst aufgenommen, nachdem die reversibel adsorbierte N_2-Spezies bei dieser Temperatur desorbiert war. Die Aufheizgeschwindigkeit war im Temperaturbereich zwischen 130 und 250 K annähernd konstant und betrug 5 K/sec.

Die Spektren zeigen das Auftreten eines Bindungszustands, dessen Peakmaximum bei 155 K liegt. Die Temperatur des Desorptionsmaximums erfährt mit

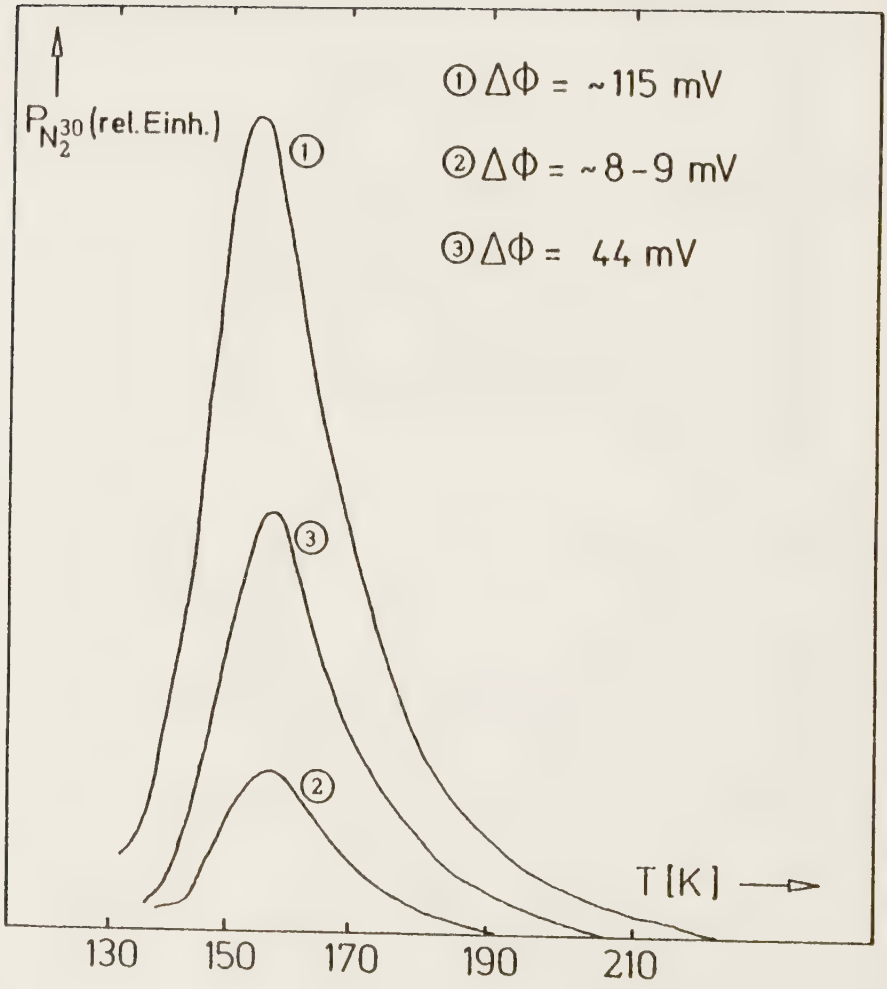


Abb. 5.22 Serie von N_2^{30}-Desorptionsspektren für die reine Fe(111)-Fläche

zunehmender Bedeckung keinen Temperaturschift, was auf eine Desorption gemäß erster Ordnung schließen läßt. Diese Beobachtungen unterstützen somit die Ergebnisse von Abschnitt 5.2.2.1, wonach die aus den Gleichgewichtsmessungen ermittelte isostere Adsorptionsenergie nahezu unabhängig vom N_2-Bedeckungsgrad ist.

Für den Fall, daß die Desorption nach erster Ordnung erfolgt, gilt die folgende Beziehung (Abschnitt 2.5):

$$E_d/RT_m^2 = (\nu_d/b) \exp(-E_d/RT_m) \qquad (2.7)$$

Aus dieser Gleichung läßt sich der Frequenzfaktor ermitteln, da die Aufheizgeschwindigkeit b und die Temperatur des Desorptionsmaximums T_m bekannt sind. Die isostere Adsorptionsenergie wurde aus der Clausius-Clapeyron Auftragung bestimmt und betrug 7.5 ± 0.5/mol. Für die Aufheizgeschwindigkeit von 5.1 K/sec und einem E_d-Wert von 7.5 ± 0.5 Kcal/mol bestimmt sich ν_d zu $2\times10^{10\pm1}\,sec^{-1}$. Dieser Wert stimmt relativ gut mit dem im vorangeganen Abschnitt aus der Geschwindigkeitskonstante der Desorption k_{-1} ermittelten Wert von $2\times10^{11\pm1}$ überein. Von daher ist es vernünftig, für ν_d einen Wert von 2×10^{11} anzunehmen. Damit ergib sich die Adsorptionsenergie zu 8 ± 1 Kcal/mol.

5.2.3.2 An der K-vorbelegten Oberfläche

Im Unterschied zu den Desorptionsspektren für die reine Oberfläche zeigen die thermischen Desorptionsspektren für die K-vorbedeckte Oberfläche das Auftreten

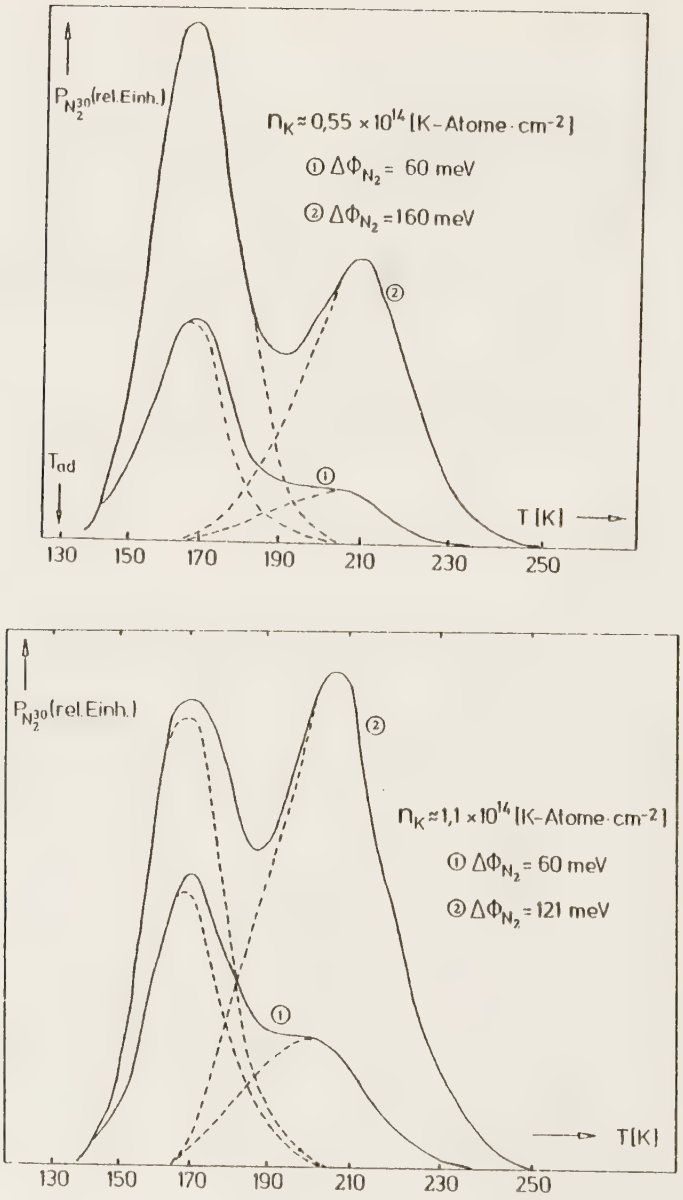


Abb. 5.23 N_2^{30}-Desorptionsspektren für K-vorbelegte Oberflächen (a,b)

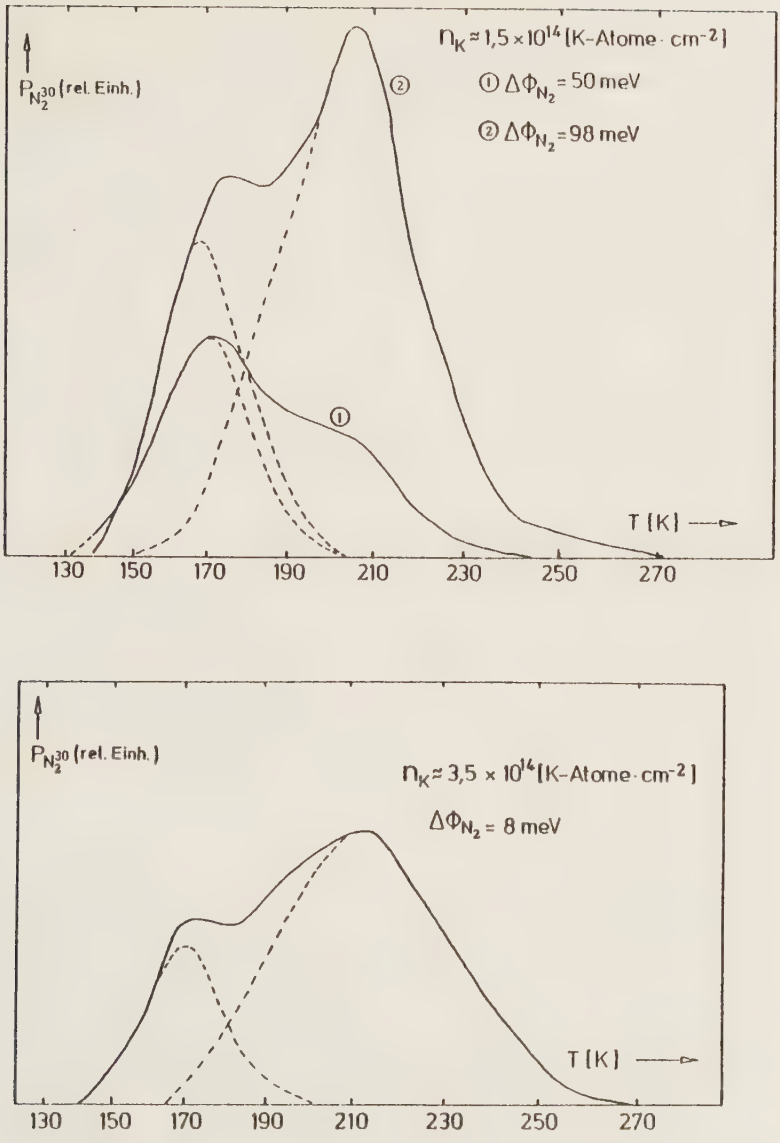


Abb. 5.23 N_2^{30}-Desorptionsspektren für K-vorbelegte Oberflächen (c,d)

zweier Bindungszustände γ_1 und γ_2, deren Peakmaxima bei 155 K und 210 K liegen. In Abb.5.23 a-d sind die N_2^{30}-Desorptionsspektren nach zwei verschiedenen Anfangsbelegungen an einer mit unterschiedlichen K-Konzentrationen vorbelegten Eisen (111)-Fläche dargestellt. Das Spektrum ② in jeder Serie (Abb.5.23 a-c) zeigt die N_2-Desorption für die maximale N_2^{30}-Belegung. In Abb.5.23 (d) wurde nur das Desorptionsspektrum für die maximale Belegung aufgenommen.

Mit einem Frequenzfaktor von $2x10^{11} sec^{-1}$ läßt sich die Desorptionsenergie zu 10.9±1 Kcal/mol für den γ_2-Zustand bestimmen. Die Desorptionsenergie für den γ_1-Zustand entspricht der für die molekular adsorbierte Spezies an der reinen Oberfläche. Man stellt fest, daß durch die K-Dotierung zwei Zustände hervorgerufen werden, die sich um ca.3 Kcal/mol in ihrer Desorptionsenergie für die molekulare Spezies unterscheiden. Einer davon (γ_1) entspricht der molekular Spezies an der reinen Oberfläche, der γ_2-Zustand dem molekular adsorbierten Stickstoff, der an den durch die K-Dotierung aktivierten Plätzen adsorbiert wurde.

Beim Betrachten von Abb.5.23 fällt auf, daß in allen Fällen beide Zustände gleichzeitig aufgefüllt werden. Dies verweist darauf, daß ein adsorbiertes K-Atom nur einen lokal begrenzten Einfluß ausübt und lediglich die Adsorptionsplätze für die molekulare Spezies in seiner Nähe energetisch begünstigt. Außerdem scheint die Gleichgewichteinstellung zwischen beiden Zuständen γ_1 und γ_2 bei dieser Adsorptionstemperatur bereits eingefroren zu sein, d.h.jedes aus der Gasphase auf die Oberfläche auftreffende N_2-Molekül wird in dem Energiepotentialtopf des Platzes, auf das es auftrifft, eingefangen, kann also die OF-Diffusionsbarriere bei dieser Temperatur nicht überwinden.

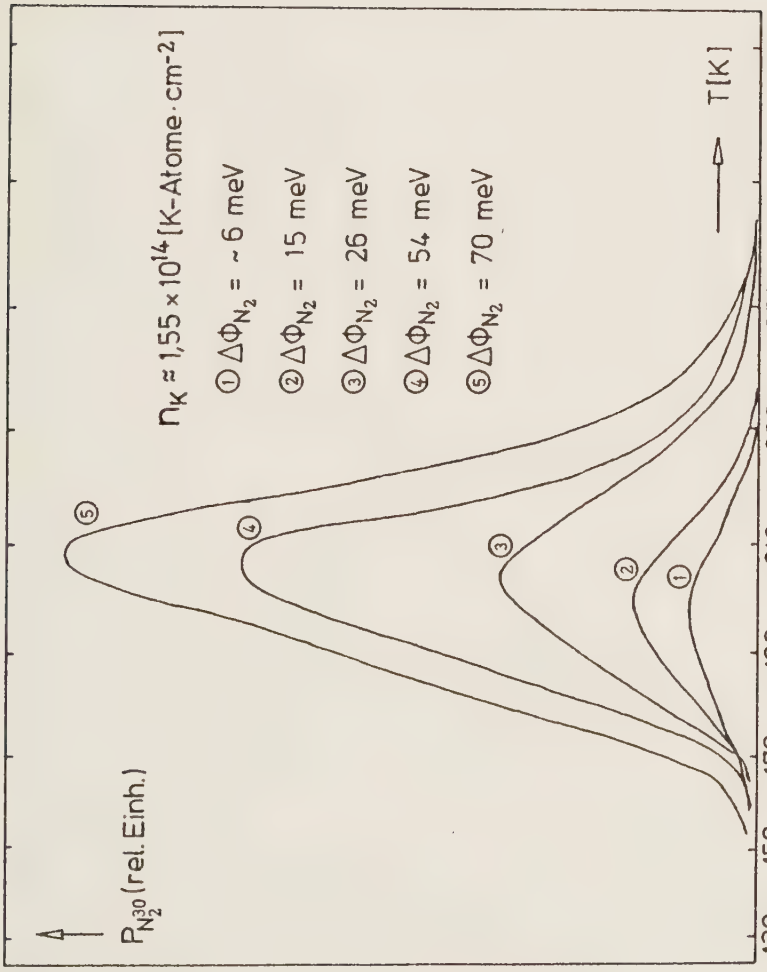


Abb. 5.24 Serie von N_2^{30}-Desorptionsspektren des γ_2-Zustands an einer K-vorbelegten Oberfläche

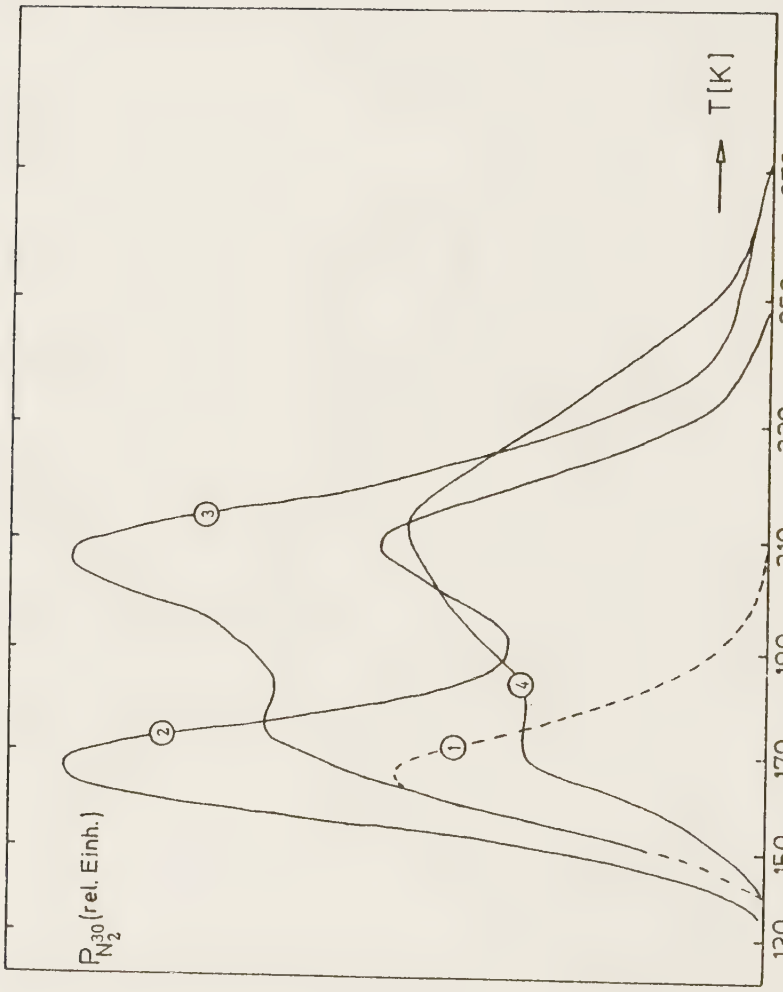


Abb. 5.25 Serie von N_2^{30}-Desorptionsspektren bei maximaler N_2-Bedeckung für unterschiedliche K-Vorbelegungen:
1) n_K=0, 2) n_K=0.55, 3) n_K=1.5,
4) n_K 3.5x10^{14} K-Atome.cm^{-2}

Folgendes Experiment belegt dies: Nach der N_2-Adsorption bei einer Temperatur von 150 K, bei der der γ_1-Zustand vollständig desorbiert ist, wurde der eingelassene Stickstoff abgepumpt und anschließend die Probe bis 120 K abgekühlt. Nach einiger Zeit wurde an dieser K-vorbedeckten Oberfläche ein N_2^{30}-Desorptionsspektrum aufgenommen. Darin wurde kein TDS-Peak für den γ_1-Zustand beobachtet, sondern die Desorption erfolgt ausschließlich aus dem γ_2-Zustand. Eine Serie von N_2^{30}-Desorptionsspektren ist in Abb.5.24 dargestellt. Die K-Belegung entsprach dabei einer Konzentration von 1.5×10^{14} Atome cm^{-2}.

Die Spektren maximaler N_2-Konzentration für unterschiedliche K-Vorbelegungen sind in Abb.5.25 wiedergegeben. Bemerkenswert in Abb.5.25 ist, daß das Populationsverhältnis des γ_2 zu dem des γ_1-Zustands mit steigender K-Vorbelegung zunimmt. Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, daß die Besetzung des γ_2-Zustands mit dem Haftkoeffizienten für die dissoziative N_2-Adsorption in engen Zusammenhang steht, da die Haftwahrscheinlichkeit mit wachsender K-Vorbedeckung ebenfalls zunimmt. Es wurde deshalb versucht, die Besetzung im γ_2-Zustand quantitativ zu ermitteln.

Um den γ_2-Zustand von dem γ_1-Zustand zu trennen, wurden thermische Desorptionsspektren anfgenommen, nachdem sich die Sättigungsbelegung der molekularen Spezies an der mit unterschiedlichen K-Konzentrationen vorbedeckten Oberfläche bei 150 K eingestellt hatte. Die γ_1-Spezies wird bei dieser Temperatur vollkommen desorbiert. Die Desorptionsspektren der maximalen N_2-Bedeckung für unterschiedliche K-Vorbelegungen sind in Abb.5.26 dargestellt. Für noch höhere K-Bedeckungen als $1.55 \times 10^{14} cm^{-2}$ ließen sich bei 125 K keine reproduzierbaren Desorptionsspektren erhalten, weil dann

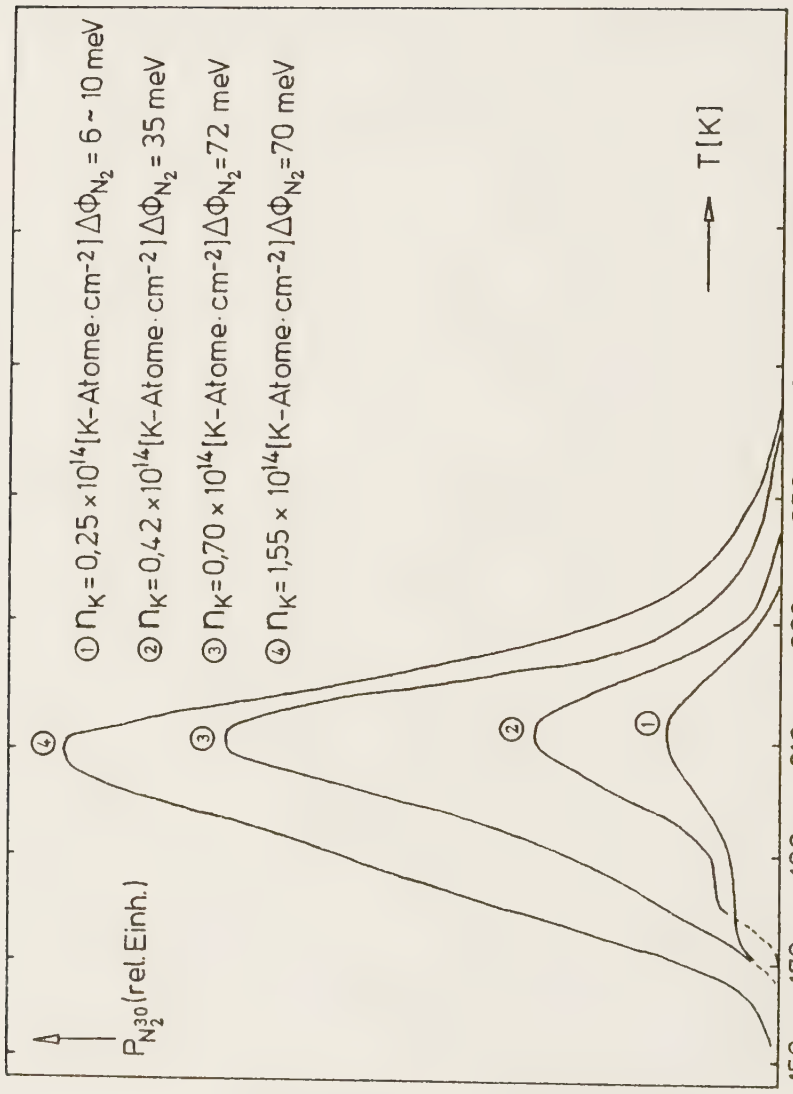


Abb. 5.26 Serie von N_2^{30}-Desorptionsspektren bei maximaler γ_2-Besetzung für unterschiedliche K-Vorbelegungen

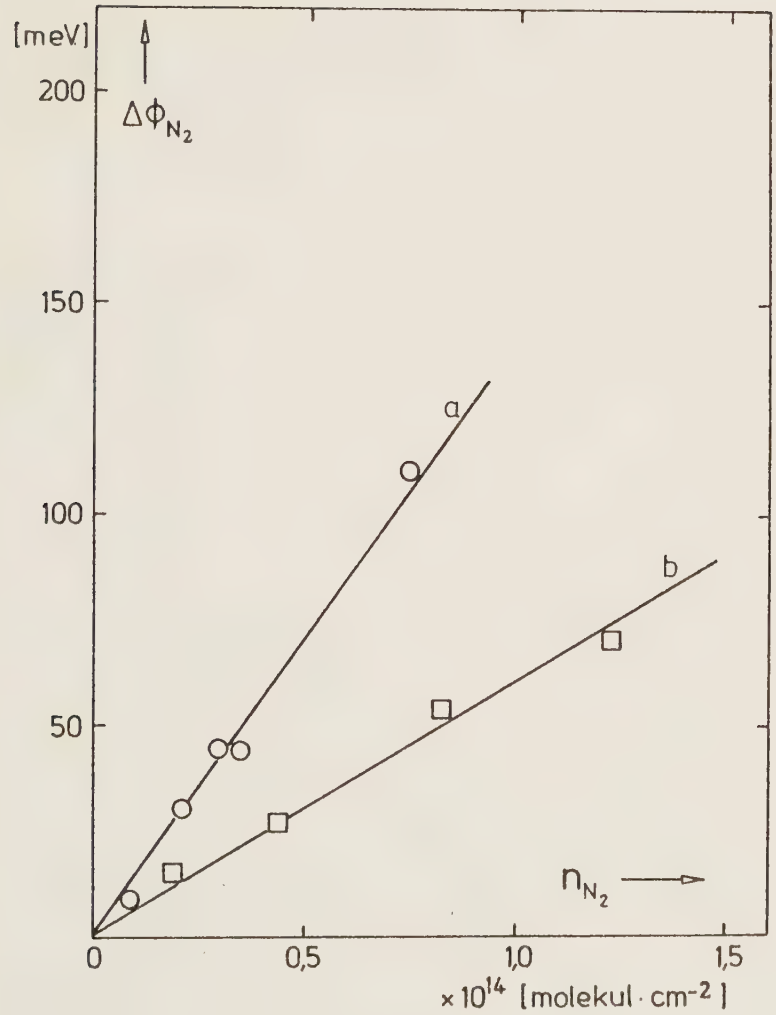


Abb. 5.27 Korrelation zwischen der Oberflächenkonzentration von N_2(ad) und dem entsprechenden $\Delta\phi$-Wert: a) reine OF., b) γ_2-Zustand an einer K-vorbedeckten OF. (n_K=1.55x10^{14}cm^{-2})

bereits merkliche dissoziative Adsorption erfolgt.

Eine Umrechnung aller Flächen unter den thermischen Desorptionsspektren in die absolute Anzahl an adsorbierten Molekülen kann man anhand der Gleichung (2.4) in Abschnit 2.5 vornehmen. Die Pumpgeschwindigkeit wurde gemessen und betrug S = 513 $l.sec^{-1}$. Mit Hilfe der an Fe(100) gefundenen Beziehung, wonach ein y_N-Wert von 0.9 einer Konzentration an N von $6x10^{14}$ N-Atomen/cm^2 entspricht, läßt sich der Parameter α bestimmen, indem die Flächen unter den TD-Spektren für atomar adsorbierten Stickstoff in absolute Teilchenzahlen umgerechnet werden. Für α wurde ein Wert von 3.4 gefunden.

In allen Fällen wurde die $\Delta\phi$-Änderung der N_2-Adsorption registriert, bevor das entsprechende TD-Spektrum aufgenommen wurde. Abb.5.27 zeigt die Korrelation zwischen der Oberflächenkonzentration an molekular adsorbierten Spezies und dem entsprechenden $\Delta\phi$-Wert, wonach die $\Delta\phi$-Änderung sich proportional zur Bedeckung verhält. Dabei ergibt sich Kurve a für die Adsorption an der reinen Oberfläche und Kurve b für den γ_2-Zustand an der mit $n_K = 1.55x10^{14} cm^{-2}$ vorbedeckten Oberfläche. Dies macht deutlich, daß obigen Desorptionsspektren der molekularen Spezies keine N_2-Desorption überlagert ist, die von den Stehern und Wolframdrähten für die Probenheizung herrührt.

In Abb.5.28 ist die aus den Flächen unter den γ_1-und γ_2-Zuständen der aufgenommen TD-Spektren (Abb.5.23) bestimmte maximale Oberflächenkonzentration dargestellt. Wie schon erwähnt, wurden alle TD-Spektren aufgenommen, nachdem die reversibel adsorbierten Teilchen vollkommen desorbiert wurden. So entspricht die aus den Flächen unter den TDS ermittelte Konzentration an Stickstoff auf jeden Fall der des irreversiblen adsorbierten

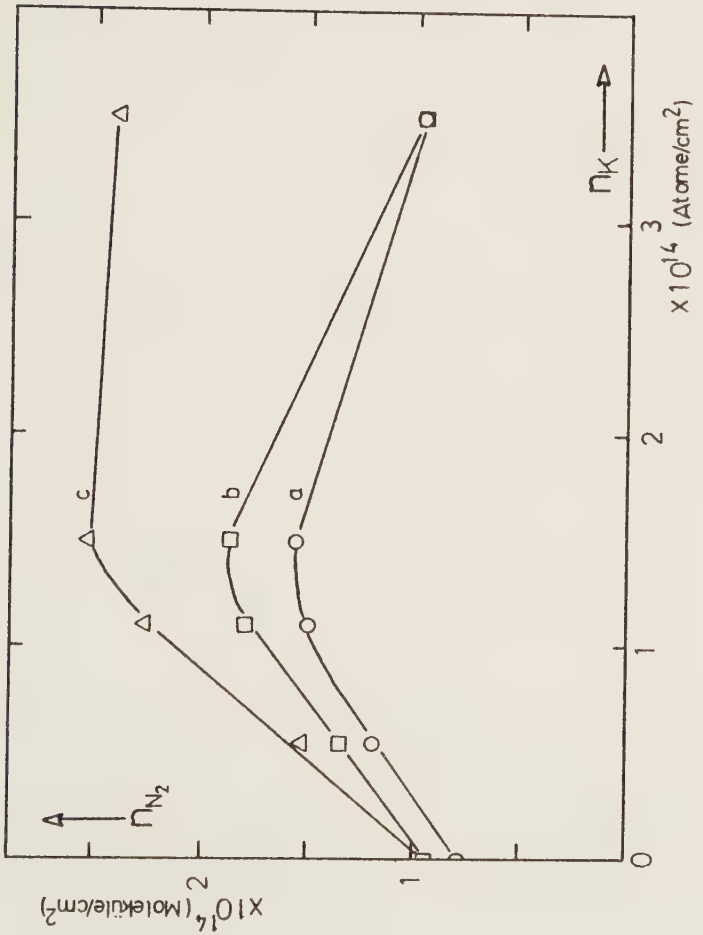


Abb. 5.28 maximale Oberflächenkonzentration von N_2(ad) als Funktion der K-Vorbelegung

Stickstoffs, für die Kurve a in Abb.5.28 steht. Kurve b beinhaltet jeweils den reversibel adsorbierten Anteil. Es zeigt sich, daß die maximale Oberflächenkonzentration mit steigender K-Bedeckung bis $n_K = 1.4 \times 10^{14}$ cm^{-2} zunimmt.

Die Erklärung besteht im folgenden: Im Gleichgewicht gilt für die Oberflächenkonzentration (111)

$$n = F \cdot \tau \qquad (5.5)$$

F : Fluß von Gasteilchen auf Oberfläche

τ : Lebensdauer der adsorbierten Spezies

Die Lebensdauer ist durch die sogenannte Frenkelsche Gleichung (112) gegeben.

$$\tau = \tau_o \cdot \exp(Q/RT) \qquad (5.6)$$

Q : Adsorptionsenergie

Nach beiden Beziehungen wird die Oberflächenkonzentration unter dem Gleichgewicht durch die Adsorptionsenergie und Temperatur erheblich beeinflußt. Wird bei einer Temperatur adsorbiert, bei der ein gewisser Anteil der adsorbierten Spezies bereits wieder desorbiert, so entspricht die gemessene maximale Oberflächenkonzentration im Gleichgewicht nicht der absoluten möglichen maximalen Oberflächenkonzentration. Von daher ist es verständlich, daß die maximale Oberflächenkonzentration mit steigender K-Vorbelegung zunimmt, da die γ_1-Spezies bei einer Adsorptionstemperatur von 120 K schon stark desorbiert. Der Wert der Lebensdauer von 2×10^9 sec für die γ_2-Spezies mit einer Adsorptionsenergie von 10.9 Kcal/mol

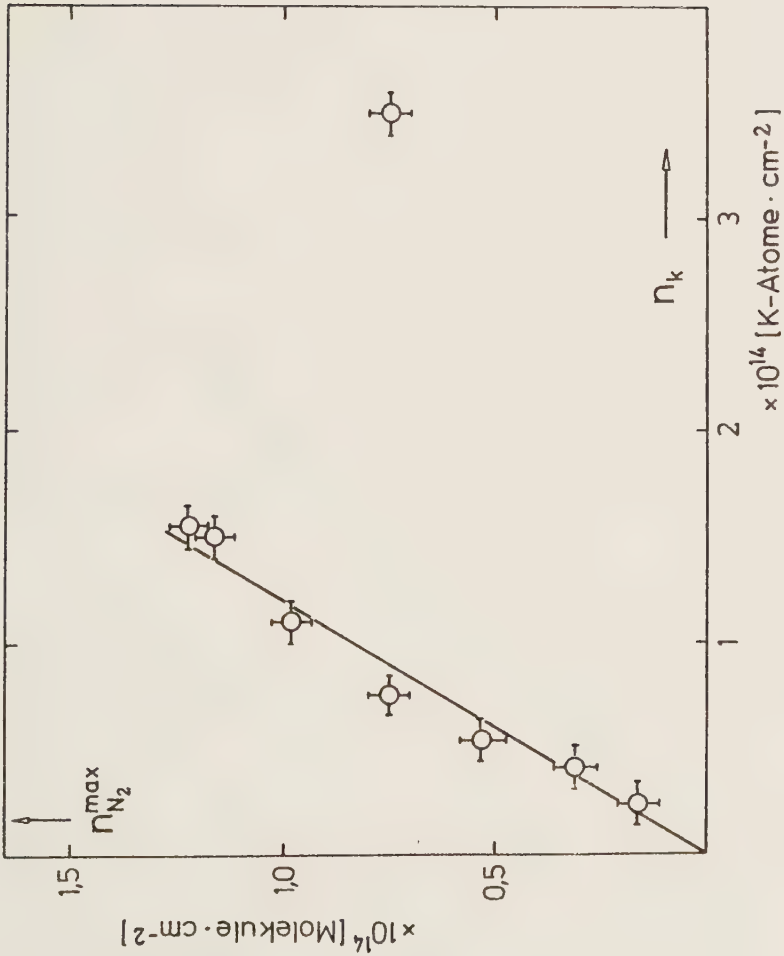


Abb. 5.29 Maximale Konzentration der γ_2-Spezies als Funktion der K-Vorbelegung

bei 120 K ist gegenüber dem Wert von $6x10^3$ sec für die γ_1-Spezies mit einer Adsorptionsenergie von 8 Kcal/mol erheblich größer. Als Konsequenz ergibt sich, daß die Desorption der γ_2-Spezies bei der Adsorptionstemperatur vernachläßigbar ist und somit mit steigender K-Vorbelegung der insgesamt reversibel adsorbierte Anteil geringer wird, da ja die γ_1-Besetzung zunehmend kleiner wird.

Es zeigt sich,daß bei noch höheren K-Bedeckungen die maximale N_2-Konzentration wieder erheblich abnimmt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die präadsorbierten K-Atome die Zahl der für die N_2-Adsorption verfügbaren Adsorptionsplätze herabsetzen. Deswegen wurde der für die molekulare Spezies blockierte Anteil der in Abb.5.28 gezeigten Kurve b hinzugefügt, und damit erhält man die Kurve c in Abb.5.28. Es zeigt sich, daß ab einer bestimmten K-Bedeckung die maximale Oberflächenkonzentration für die molekulare Spezies ca.$2.3\pm0.2x10^{14}cm^{-2}$ bleibt.

In Abb.5.29 ist die maximale Konzentration der γ_2-Spezies mit zunehmender K-Vorbelegung dargestellt. Bis zu einer K-Konzentration von $1.5x10^{14}cm^{-2}$ nimmt die maximale Konzentration $n_{N_2}(\gamma_2)$ linear mit n_K zu. Bei einer K-Bedeckung von $3.5x10^{14}cm^{-2}$ hat der Wert von $n_{N_2}(\gamma_2)$ erheblich abgenommen, was darauf zurückzuführen ist, daß die Zahl der für die molekulare Spezies verfügbaren Plätze durch die präadsorbierten K-Atome erheblich vermindert wird.

In Abb.5.30 ist das Dipolmoment des molekular adsorbierten Stickstoffs mit wachsender K-Vorbelegung dargestellt. In den TD-Spektren konnte der γ_1-Zustand von dem γ_2-Zustand nicht mehr vollständig getrennt werden, da eine noch höhere Aufheizgeschwindigkeit leider nicht erhalten werden konnte. Wie in Abb.5.23 mit der gestrichelte Kurve eingezeichnet, wurde die

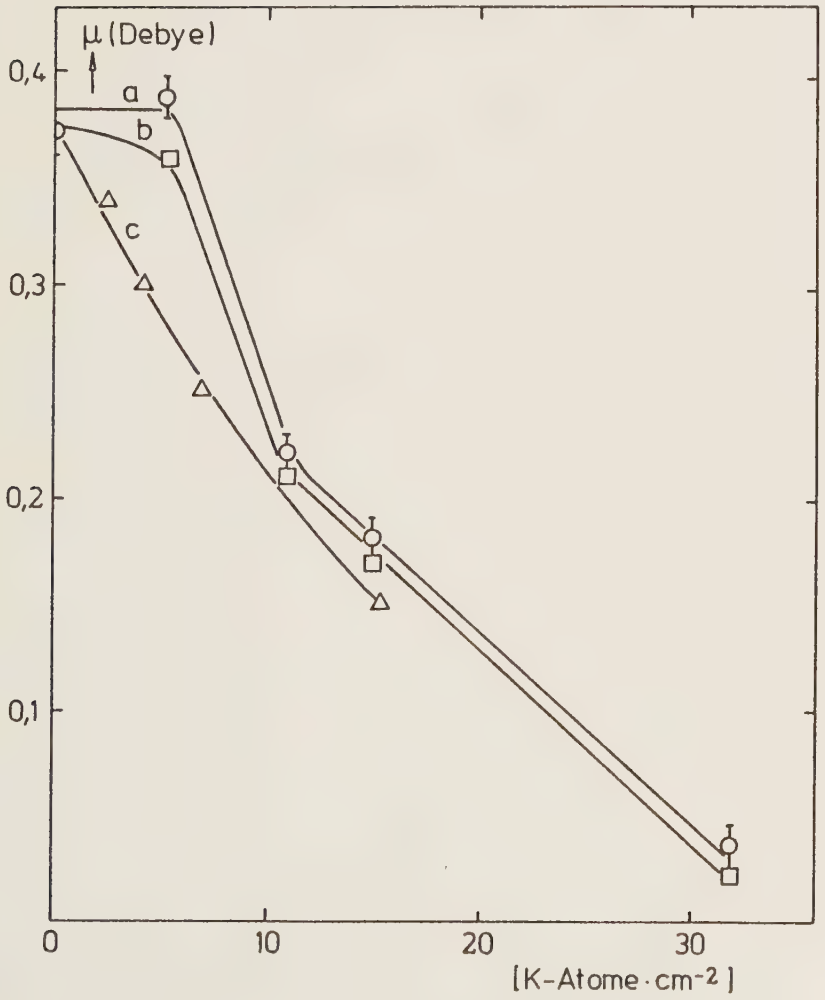


Abb. 5.30 Dipolmomentsänderung des molekular adsorbierten Stickstoffs als Funktion von K-Vorbelegung: a) γ_1-Zustand b) mittleres Dipolmoment für γ_1 und γ_2-Zustand c) γ_2-Zustand

Population für den γ_1-Zustand abgetrennt und damit die entsprechende Austrittsarbeitsänderung durch Abziehen der für den γ_2-Zustand entsprechenden $\Delta\phi$-Änderung grob abgeschätzt, da aus den TDS-Spektren in Abb.5.26 $n_{N_2}(\gamma_2)$ mit dem entsprechenden $\Delta\phi$-Wert korreliert werden kann. Für die Dipolmomentsänderung des γ_1-Zustands ergibt sich somit Abb.5.30 a. Die Kurve b bedeutet das mittlere Dipolmoment für beide Zustände und die Kurve c das Dipolmoment für den γ_2-Zustand an der mit K-vorbedeckten Oberfläche.

Auf jeden Fall zeigt sich, daß das Dipolmoment kontinuierlich abnimmt. Der Effekt bei der molekularen Stickstoffadsorption unterscheidet sich jedoch von dem bei der atomaren Stickstoffadsorption an der K-vorbedeckten Oberfläche dadurch, daß einmal die vorbedeckten K-Atome die Zahl der für die N_2-Adsorption verfügbaren Adsorptionsplätze herabsetzen und daß zum anderen der Effekt der $\Delta\phi$-Erniedrigung im Vergleich zu der atomaren Stickstoffadsorption viel kleiner ist. Die Ergebnisse der Austrittsarbeitsmessungen für die K-Adsorption an der reinen Eisenoberfläche machen deutlich, daß mit wachsender K-Bedeckung zunehmend repulsive Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten K-Atomen wirksam werden. So nimmt das Dipolmoment des K-Adsorbatkomplexes für höhere K-Bedeckung erheblich ab. Es läßt sich daher vermuten, daß dieser Depolarisationseffekt durch die zwischen den K-Atomen adsorbierten molekularen N_2-Spezies teilweise aufgehoben werden kann. Andererseits ist es auch denkbar, daß die an der Oberfläche adsorbierten quasineutralen K-Atome durch die Rückdonation von Elekronen vom Eisenmetall in das unbesetzte antibindende Orbital des N_2-Moleküls wieder ionisiert werden. Diese beiden Effekte führen zu einer zusätzlichen Austrittsarbeitserniedrigung.

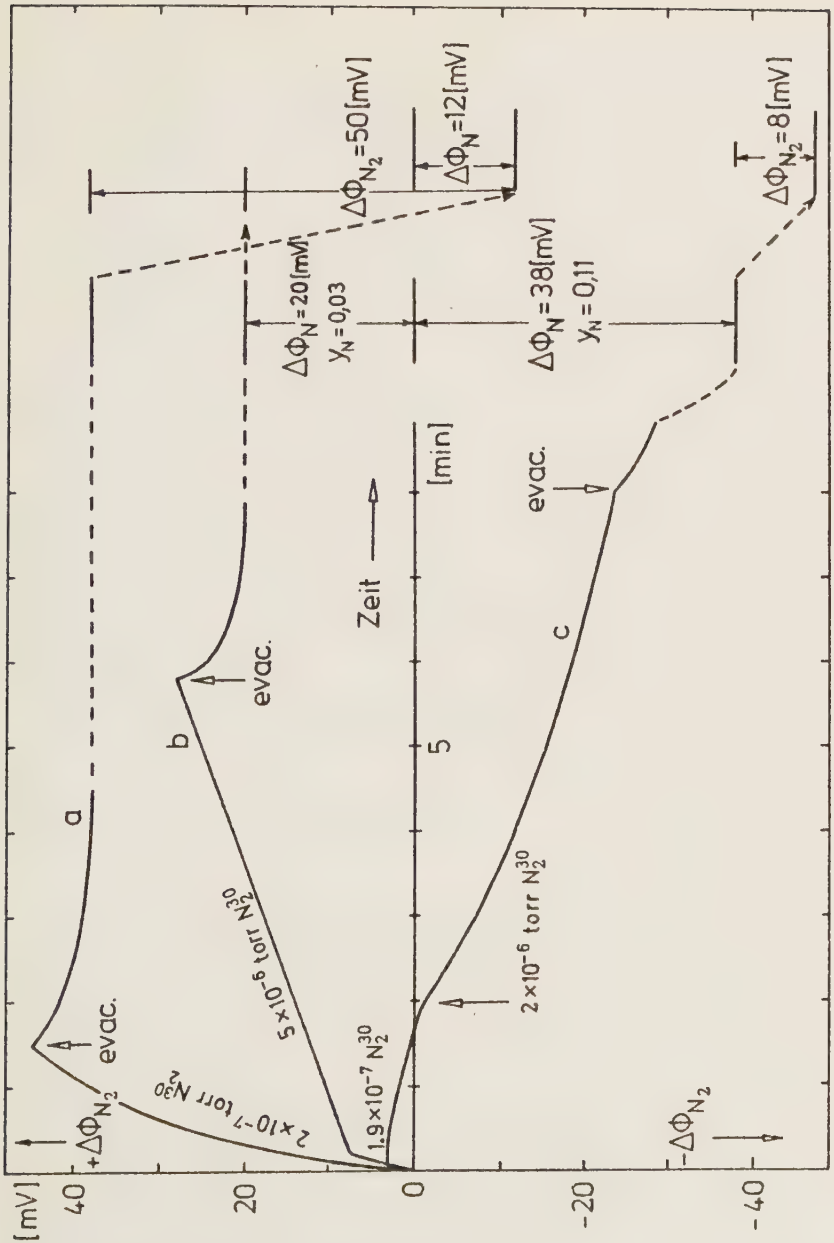


Abb. 5.31 Änderung der Austrittsarbeit an der reinen und K-promotierten Oberfläche als Funktion der Zeit bei verschiedener Behandlung

Abb.5.31 zeigt die Änderung der Austrittsarbeit an der reinen und K-promotierten Oberfläche vor und nach N_2-TDS Messungen. Bei 125 K und unter einem Stickstoffdruck von $2x10^{-7}$ Torr wurde die Adsorption an der mit $n_K=1.5x10^{14}cm^{-2}$ vorbedeckten Oberfläche über die Änderung der Austrittsarbeit verfolgt. Nach dem Abpumpen wurde solange gewartet, bis die reversible Spezies vollständig desorbiert war und dann das TDS-Spektrum aufgenommen. Nach dem TDS wurde ein Wert der Austrittsarbeitsänderung gemessen, der unter dem Nullpunkt der Abzisse liegt (Abb.5.31 a) Dies ist darauf zurückzuführen, daß während der molekularen N_2-Adsorption gleichzeitig eine dissoziative Stickstoffadsorption erfolgt und die dabei entstandenen Oberflächenkomplexe insgesamt zu einer Erniedrigung der Austrittsarbeit führen, was schon bei früheren Messungen bei höheren Temperaturen zu beobachten war. Verfolgt man für eine K-Vorbelegung von $3.5x10^{14}cm^{-2}$ die N_2-Adsorption, so stellt man fest, daß dieser Effekt erheblich zugenommen hat (in Abb.5.31 c). Wird auf eine reine Oberfläche bei 150 K und einem N_2-Druck von $5x10^{-6}$ Torr Stickstoff adsorbiert, so findet man, daß nach einer raschen Erhöhung der Austrittsarbeit um 7 meV, die jedoch sofort nach dem Abpumpen des Stickstoffs verschwindet, die Austrittsarbeit linear und langsam sich erhöht (in Abb.5.31 b). Im TDS wurde kein Peak einer molekularen Spezies beobachtet und nach dem TDS-Verfahren verblieb keine Änderung der Austrittsarbeit mehr.

Aus diesen Ergebnissen kann gefolgert werden, daß an der reinen und mit K vorbedeckten Oberfläche bei 125 K nicht nur eine molekulare, sondern auch schon eine dissoziative Stickstoffadsorption erfolgt. Dieser Effekt ist um so größer, je mehr die K-Konzentration

zunimmt. Ferner zeigt sich auch hier, daß bereits bei 150 K eine vollständige Desorption des an der sauberen Oberfläche adsorbierten N_2 eintritt.

Um die Natur der adsorbierten Spezies nachzuprüfen, wurden Isotopenaustauschexperimente mit N_2^{28} und N_2^{30} durchgeführt. Eine 1:1-Mischung von N_2^{28} und N_2^{30} wurde auf eine reine sowie auf eine K-vorbelegte Oberfläche bei 125 K gegeben und nach dem Abpumpen anschließend die Probe aufgeheizt. Im TDS wurde kein N_2^{29}-Desorptionspeak im Temperaturbereich zwischen 130 K und 300 K beobachtet. Wird mit derselben Mischung bei 300 K belegt, so beobachtet man bei 900 K einen ausgeprägten N_2^{29}-Desorptionspeak. Daraus kann man schließen, daß die beiden γ_1 und γ_2-Spezies molekular adsorbierter Stickstoff sind und die γ_1-Spezies oberhalb 150 K an der reinen Oberfläche und die γ_2-Spezies oberhalb 210 K an der K-promotierten Oberfläche nicht mehr irreversibel gebunden werden können.

5.2.4 LEED-Untersuchungen

Im LEED-Bild konnte nach N_2-Adsorption auf die reine und K-vorbelegte Oberfläche bei 120 K keine Überstruktur gefunden werden. Für höhere N_2-Bedeckungsgrade konnte lediglich eine Intensitätsschwächung der Grundgitterreflexe sowie ein Anwachsen der Untergrundintensität bebachtet werden. Das deutet darauf hin, daß die N_2-Moleküle mehr oder weniger regellos über die Oberfläche verteilt sind. Daraus kann geschlossen werden, daß im Unterschied zu atomar adsorbiertem Stickstoff die molekulare Spezies keine Oberflächenrekonstruktion der obersten Atomlagen verursacht.

5.2.5 Bestimmung des Haftkoeffizienten aus der Austrittsarbeitsänderung

In Abb.5.20 des vorangegangenen Abschnitts 5.2.2.2 wurde die Austrittsarbeitsänderung als Funktion der N_2-Dosis für unterschiedliche K-Vorbelegung dargestellt. Aus der Steigung der Kurven für die $\Delta\phi$-Änderung in Abb.5.20 läßt sich jeweils die entsprechende Anfangshaftwahrscheinlichkeit $S_o^K(N_2)$ für die molekulare Spezies bestimmen, wenn die absolute Bedeckung bekannt ist.

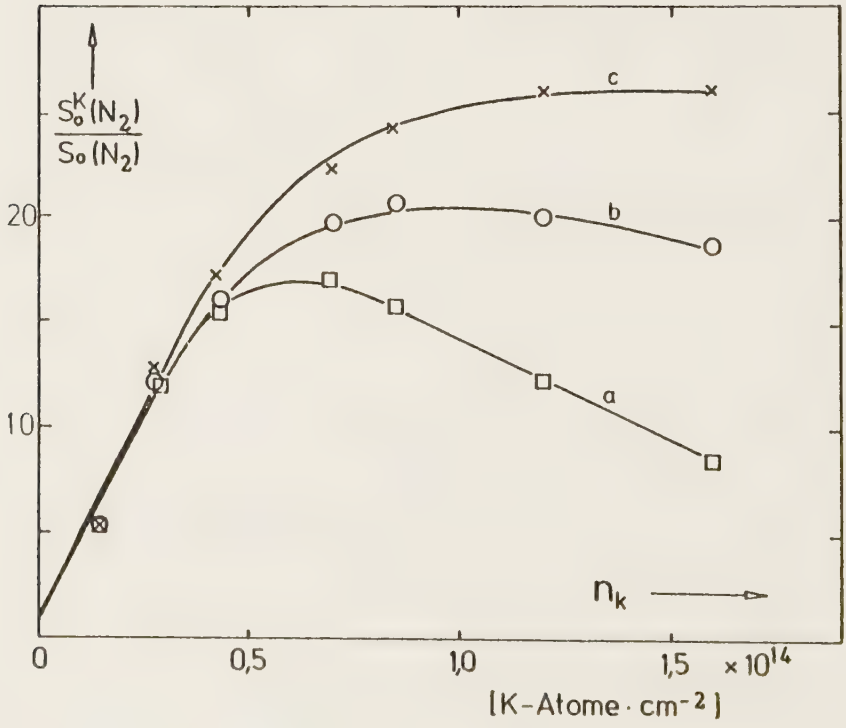


Abb. 5.32 Variation des relativen Anfangskoeffizienten $S_o^K(N_2)/S_o(N_2)$ mit der K-Vorbelegung

Abb.5.32.a zeigt die Variation des relativen Anfangshaftkoeffizienten $S_o^K(N_2)/S_o(N_2)$ mit der K-Vorbelegung Bis zu einer Konzentration von $0.4x10^{14}cm^{-2}$ nimmt der relative Haftkoeffizient linear mit wachsender K-Vorbelegung zu und dann oberhalb einer K-Konzentration von $0.6x10^{14}cm^{-2}$ erheblich ab. Es muß jedoch die Änderung des Dipolmoments mit der K-Konzentration in Betracht gezogen werden, da sich das Dipolmoment mit n_K ändert (Abb.5.30). Wird der relative Haftkoeffizient anhand des mittleren Dipolmoments für γ_1-und γ_2-Zustände korrigiert, so erhalten wir den Verlauf des Haftkoeffizienten, der in Abb.5.32 b dargestellt ist.

Aus den thermischen Desorptionsspektren wurde deutlich, daß wegen des Platzbedarfs von vorbedecktem Kalium der maximale Bedeckungsgrad von N_2(ad) beeinflußt wird. Eine dementsprechende Korrektur für den maximalen Bedeckungsgrad an N_2(ad) muß daher noch berücksichtigt werden. Nimmt man an, daß die durch die präadsorbierten K-Atome herabgesetzte Zahl an N_2-Adsorptionsplätzen sich proportional zu dem K-Bedeckungsgrad verhält, so ergibt sich folgender Ausdruck für den relativen Haftkoeffizienten:

$$S_o^K(N_2)/S_o(N_2) = \left(S_o^K(N_2)/S_o(N_2) \right)_{unkor.} \cdot \left(\mu_o/\mu_o^K \right) \cdot \left(1/(1-\theta_K) \right) \qquad (5.7)$$

$\left(S_o^K(N_2)/S_o(N_2) \right)_{unkor.}$: unkorrigierter relativer Haftkoeffizient

μ_o : Dipolmoment der molekularen Spezies an der reinen Oberfläche

μ_o^K : Dipolmoment der molekulaen Spezies an der K-vorbedeckten Oberfläche

θ_K : relativer Bedeckungsgrad des präadsorbierten K

Hier beträgt die Monoschichtbelegung $n_K = 5.8 \times 10^{14}$ Teilchen/cm^2. Der aus der obigen Gleichung ermittelte relative Haftkoeffizient ist in Abb.5.32 c dargestellt. Bei einem Wert von 1.2×10^{14} K-Atomen/cm^2 weist der Verlauf des relativen Haftkoeffizienten ein flaches Maximum auf und oberhalb dieser K-Konzentration bleibt er nahezu konstant. Der Maximalwert beträgt 26, das entspricht einem Haftkoeffizienten von 6.2×10^{-2}, da $S_o = 2.4 \times 10^{-3}$ beträgt (siehe Abschnitt 5.2.2.1).

Wie in Abschnitt 5.2.3.2 gezeigt wurde, liegt die scheinbare Zunahme des aus der Steigung der $\Delta\phi$ ermittelten Haftkoeffizienten mit wachsender K-Vorbelegung daran, daß ein gewisser Anteil der γ_1-Spezies bei 120 K desorbiert und damit die Gleichgewichtskonzentration sowie die Steigung der $\Delta\phi$-Änderung gegen die N_2-Dosis kleiner ist als die maximal absolut mögliche Konzentration bzw. die Steigung von $\Delta\phi$. Aus den bisherigen Ergebnissen kann man schließen, daß der "echte" Haftkoeffient für die molekulare Spezies mit K-Vorbelegung nicht zunimmt und somit an der reinen wie an der K-promotierten Fe(111)-Fläche 6×10^{-2} beträgt.

5.3 Diskussion

5.3.1 Koadsorptionsschicht von Kalium und Stickstoff

Die Stickstoffadsorption an der reinen Fe(111)- sowie Fe(110)-Fläche verursacht eine Reihe komplexer LEED-Strukturen, deren Einheitszellen zu groß sind, um eine Erklärung als einfache Adsorbatstrukturen sinvoll erscheinen zu lassen (17,9,10). Die Bildung der jeweiligen Struktur war dabei noch von der Vorbehandlung des Kristalls abhängig wie auch von kinetischen Parametern, so z.B. von Temperzeit und Temperatur.

Ertl u.a. (17,9,10) konnten aus den beobachteten LEED-Überstrukturreflexen und aus den Thermischen Desorptionsergebnissen Oberflächenstrukturen ableiten, die Anordnungen von Eisenatomen entsprechen, wie sie in bestimmten Kristallflächen des bekannten Volumennitrids Fe_4N zu finden sind. Dabei wurde festgestellt, daß die Stickstoffadsorption zu einer Rekonstruktion der obersten Atomlagen führen kann.

Im Gegensatz zu den Beobachtungen an der (111)- und (110)-Fläche wurden für die N_2-Adsorption an der Fe(100)-Oberfläche keine Hinweise auf eine Rekonstruktion der obersten Atomlagen erhalten. Nach Boszo, Ertl, Grunze und Weiss (9) ist der Grund dafür darin zu sehen, daß die an der (100)-Fläche beobachtete c 2x2-Stickstoffüberstruktur eng mit der (002)-Ebene des Fe_4N verknüpft ist.

Auch an der K-vorbelegten (111)-Oberfläche ($n_K=2x10^{14}cm^{-2}$) erscheinen bereits nach einer Stickstoffbedeckung von y=0.1 die 3x3-LEED Überstrukturreflexe, wie sie von der dissoziativen N_2-Adsorption auf der sauberen Oberfläche her bekannt sind. Bei maximaler Stickstoffbelegung ist noch die intensitätsschwache 3x3-Uberstruktur zu sehen. Dies zeigt, daß die Stickstoffatome auch an der K-belegten Oberfläche eine Rekonstruktion der Unterlage verursacht.

Eine Reihe von neueren Untersuchungen zur Koadsorption von elektronegativen Adsorptiven (z.B.O_2,H_2,CO,N_2) und elektropositiven Adsorptiven an Metallen beschäftigt sich ausschließlich mit der Fragestellung, welche Adsorbatstruktur (nämlich Einfach- oder Doppelschicht) jeweils gebildet wird (61,70,80,97,98,100-102,103-105). Ozaki.u.a (103-105) untersuchten die Stickstoffadsorption bei 380 K und N_2-Drücken im 50 Torr-Bereich an K-

promotierten Rutheniumoberflächen und folgerten, daß K-N_2-Ru-Oberflächenkomplexe gebildet werden, wobei die zwischen dem Kalium und Ruthenium eingelagerte molekulare N_2-Spezies in der Ammoniaksynthese aktiv sein sollte. Für das System der Koadsorption des Stickstoffs und des Kaliums an Eisenoberflächen bricht diese Vorstellung zusammen, da die molekulare Spezies des Stickstoffs an der reinen sowie an der K-promotierten Eisen (111)-Oberfläche oberhalb einer Temperatur von 200 K nicht mehr vorhanden ist (siehe Abschnitt 5.2.3). Chen und Papageorgopoulos (98) haben aus Austrittsarbeits- und LEED-Untersuchungen zur Koadsorption von Sauerstoff und Natrium auf der W(112)-Oberfläche gefolgert, daß eine doppelte Adschicht der Art W-O-Na an der Oberfläche ausgebildet wird. Schmidt und Gomer (97) interpretierten die für das System H+K/W erhaltenen Ergebnisse der $\Delta\phi$-Änderung in gleichem Sinne. Papageorgopoulos und Chen sahen in den Koadsorptionsergebnissen an den Systemen H+Cs/W(100), O+Cs/W(100) und O+Cs/Ni(100)(61,99,100) gleichfalls einen weiteren Beleg für dieses Modell. So führt der präadsorbierte Sauerstoff zu einer Kompression der hexagonal dichtesten Packung an adsorbierten Cs-Atomen (Θ_{Cs}=1), was eine Zunahme der Sättigungsbelegung zur Folge hat. Ferner weisen alle oben beschriebenen Systeme die Ähnlichkeit auf, daß die Adsorption des elektronegativen Adsorptivs auf die Metalloberfläche je nach der Alkalimetall-Vorbelegung eine mehr oder weniger große Austrittsarbeitserniedrigung verursacht.

Dies Modell steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von Pirug u.a.(102). Diese Autoren untersuchten die Koadsorption von Sauerstoff und Kalium an der Fe(110)-Fläche unter Verwendung von XPS,UPS und LEED. Sie beobachteten unterhalb der Sättigungsbelegung an Kalium im XPS-Spektrum des O(1s)- und O(2p)-Energie-

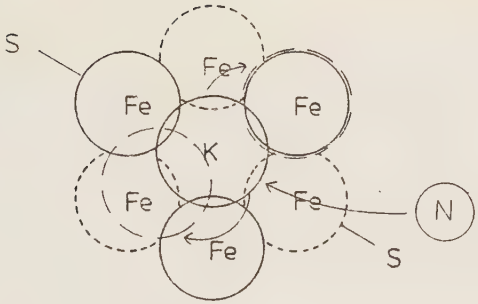
bereichs keinen dem K_2O zuzuordnenden Sauerstoffpeak. Vielmehr wies der gebundene Sauerstoff nahezu denselben Bindungsenergiewert auf wie nach der Adsorption von Sauerstoff auf die Fe(110)-Fläche. Auch die bei θ_K=0.28 und θ_o=0.5 beobachtete c (4x2)-Überstruktur läßt sich mit dem Modell einer einfachen Koadsorbatschicht vereinbaren. So könnte die durch die Sauerstoffadsorption verursachte zusätzliche Zunahme der effektiven Ladung des adsorbierten K für die Erniedrigung der Austrittsarbeitsänderung verantwortlich sein, da ja die adsorbierte K-Atome bei höheren K-Bedeckungen wieder depolarisiert werden.

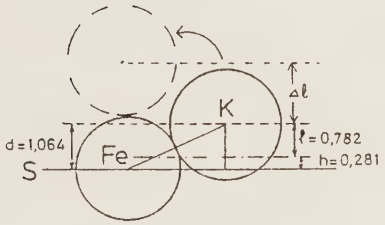
Die Ergebnisse zur Austrittsarbeitsänderung an den Fe(111)-sowie Fe(100)-Flächen waren auch mit dem Modell der doppelten Adschicht vereinbar. So ist denkbar, daß ein Teil der adsorbierten N-Atome unterhalb der K-Atome gebunden wird, also quasi Fe-N-K-Oberflächenkomplexe gebildet werden. Die "Einlagerung" des Stickstoffs zwischen der K-Adschicht und dem Eisen führt zu einer Vergrößerung des Abstands zwischen den Dipolschichten. Dieser Effekt sollte sich in einer zusätzlichen Erniedrigung der Austrittsarbeit bemerkbar machen. Mit steigender K-Konzentration könnte dieser Prozess verstärkt auftreten und die Austrittsarbeitserhöhung auf Grund der Adsorption auf den K-freien Oberflächenbereichen weitgehend kompensieren, wenn nicht übertreffen.

Der Verlauf des anfänglichen Dipolmoments der Koadsorbatschicht bei der Stickstoffadsorption an der K-vorbelegten Oberfläche als Funktion der K-Vorbelegung zeigt, daß das Dipolmoment nur bei kleinen K-Vorbelegungen erheblich zunimmt, hingegen für höhere K-Belegungen nahezu konstant bleibt (Abb.5.12). Dieser Sachverhalt widerspricht dem Doppelschicht-Modell insofern, als mit

steigender K-Konzentration gemäß diesem Modell die Bildung der Fe-N-K-Oberflächenkomplexe bevorzugt sein sollte, und damit eine drastische Zunahme des Anfangsdipolmoments der Koadsorbatphase zu erwarten wäre. Außerdem läßt sich in obigem Modell die Frage nicht befriedigend klären, gemäß welchem Mechanismus die Adsorption des Stickstoffs unter die adsorbierten K-Atome verläuft.

Aufgrund der Geometrie der Oberfläche ergibt sich noch eine weitere Möglichkeit, die Erniedrigung der Austrittsarbeitsänderung zu erklären. Da die Desorptionsaktivierungsenergie des Stickstoffs um ca.3 Kcal/mol größer ist als die des Kaliums, wäre durchaus denkbar, daß ein Teil der präadsorbierten K-Atome durch den nachfolgend adsorbierten Stickstoff von ihren ursprünglichen auf andere Oberflächenplätze verdrängt werden, d.h. auf ein Fe-Atom oder auf Lücke in Kontakt mit zwei Fe-Atomen, und solche Verdrängung des Kaliums zu einer Vergrößerung des Abstands der Adsorbatsschicht führen kann. In Abb.5.33 ist dieses Modell näher veranschaulicht. Man kann auch gleichzeitig erwarten, daß ein zusätzlicher Ladungstransfer vom adsorbierten Kalium zum Eisen stattfindet, da die Stickstoffadsorption an der Fe-Oberfläche eine Erhöhung der Austrittsarbeit verursacht. Die beiden Prozesse bewirken eine zusätzliche Erniedrigung der Austrittsarbeit. Dieser Effekt sollte sich vor allem bei kleineren Bedeckungen an Kalium bemerkbar machen, da eine Vergrößerung des Abstands der ionisierten Adsorbatsschicht eine entsprechende Änderung des Dipolmoment hervorruft. Gemäß diesem Modell sollten außerdem die K-Atome keine Adsorptionsplätze für den atomaren Stickstoff blockieren, da der atomare Stickstoff auf den Lücken zwischen den Fe-Atomen gebunden wird und die K-Atome sich auf Plätzen zwischen dem atomaren Stickstoff befinden. Die zusätzliche Ionisierung des





Fe(111)

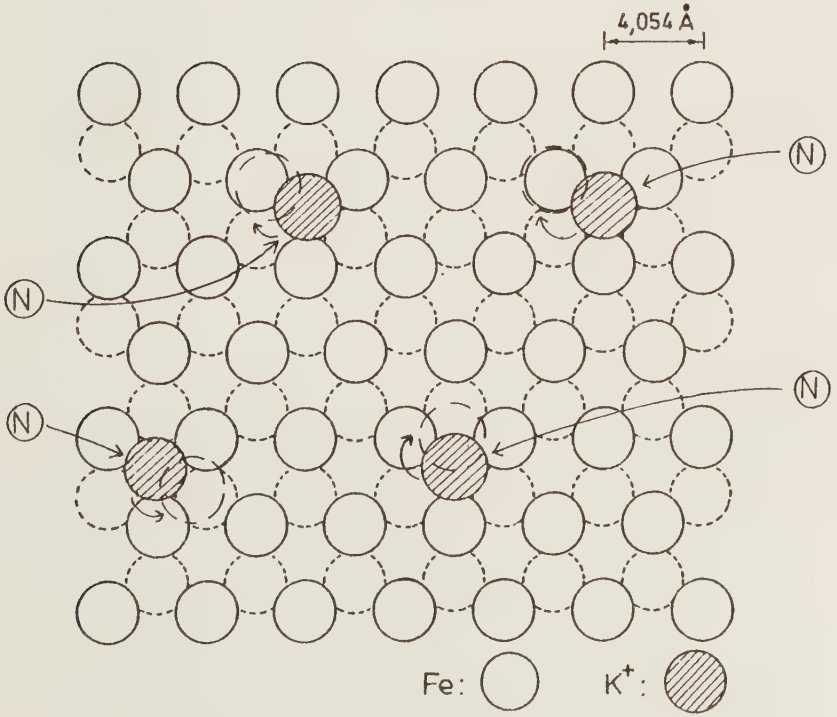


Abb. 5.33 Mögliche Adsorptionsplätze bei Koadsorption von Kalium und Stickstoff

Kaliums führt zu Verringerung seines Radius, so daß auch in dieser Hinsicht keine Plätze für den atomaren Stickstoff blockiert werden.

Aufgrund dieses Modells der Koadsorptionsschicht läßt sich auch zwanglos der Verlauf der $\Delta\phi$-Änderung (Abb.5.11) interpretieren: Für eine kleine K-Vorbedeckung (n_K=0.43 x10^{14}cm^{-2}) nimmt bis zu einem Wert von y_N=0.12 mit zunehmenden y_N die $\Delta\phi$-Änderung mit einer kleineren Steigung zu, als für die reine Oberfläche. Dann wird die Steigung wieder größer. Dies verweist darauf, daß die Stickstoffadsorption noch überwiegend auf den K-freien Oberflächenbereichen erfolgt. Für eine K-Vorbelegung von n_K=1.76x10^{14}cm^{-2} tritt eine kontinuierliche Erniedrigung bis zu y_N=0.22 ein. Die $\Delta\phi$-Änderung durchläuft oberhalb dieses Werts ein flaches Minimum und nimmt dann wieder zu. Die Erklärung besteht darin, daß die Austrittsarbeitserniedrigung infolge der Verdrängungsprozesse die Erhöhung auf Grund der Adsorption auf den K-freien Oberflächenbereichen weit übertrifft. In dem Bereich y_N=0.22 bis 0.35 sind die beiden Effekte annähernd gleich groß. Für höhere y_N-Werte nehmen die Verdrängungsprozesse jetzt ab, was zu einer Austrittsarbeitserhöhung führen sollte.

Der Verlauf der $\Delta\phi$-Änderung als Funktion der K-Konzentration für die Stickstoff-präadsorbierte Oberfläche (Abb.5.13) ist ein weiterer Hinweis dafür, daß die Vergrößerung des Abstands der Adschicht für die Erniedrigung der Austrittsarbeit antwortlich zu machen ist. Das Anfangsdipolmoment der Koadsorbatschicht bei der Kaliumadsorption an der N-präadsorbierten OF. ergibt sich zu 6.3 Debye, ein Wert, der etwa um 50% größer ist als der von 3.9 Debye für die K-Adsorbatkomplexe. Dieses Anfangsdipolmoment entspricht also etwa denjenigen

von 6 (63) und 7 Debye (17), wie es im System K/Fe(110) bestimmt wurde. Es läßt sich von daher vermuten, daß die Zunahme der effektiven Ladung des adsorbierten K zu einer Erniedrigung der Austrittsarbeit führt. So sollte die K-Adsorption auf die N-präadsorbierte Oberfläche mit einem größeren Ladungstransfer verbunden sein, als auf der reinen Oberfläche, da die Adsorption des Stickstoffs eine Erhöhung der Austrittsarbeit bewirkt und somit die Differenz zwischen der K-Ionisierungsenergie und der Austrittsarbeit an der Stickstoff-präadsorbierten Oberfläche größer wird als an der reinen Oberfläche. Da keine weiteren quantitativen Daten zur K-Adsorption an N-präadsorbierten Übergangsmetalloberflächen zur Verfügung stehen, kann der Verlauf der $\Delta\phi$-Änderung mit zunehmender K-Bedeckung lediglich mit den Ergebnissen von Papageorgopolous und Chen (61,99) an einer O- oder H-vorbedeckten W(100)-Fläche verglichen werden. In diesen Systemen sind die $\Delta\phi$-Verhältnisse recht ähnlich. Je höher die H- oder O-Verbelegung ist, um so größer wird die Steigung von $\Delta\phi$ gegen Cs-Konzentration. In beiden Fällen war auch der Unterschied im Dipolmoment des adsorbierten Cs zwischen der O- sowie H-vorbelegten und der reinen Oberfläche sehr groß (ca.40-50%). Die experimentellen Untersuchungen (80,65) sowie die theoretischen Betrachungen (81,87) deuten darauf hin, daß die adsorbierten Cs-Atome bei relativ kleinen Bedeckungen nahezu vollständig ionisiert sind. Von daher sollte die Adsorption eines elektronegativen Elements keine Zunahme der effektiven Ladung des nachfolgend adsorbierten Cs für kleine Cs-Belegungen mehr bewirken können. Ein derartiger Effekt ist nur bei höheren Cs-Bedeckungen zu erwarten, da erst dann eine Depolarisation eintritt. Auch die LEED- und TDS-Ergebnisse sowie die Austrittsarbeitsänderungen unter Abschnitt 4 verdeutlichen, daß die adsorbierten Kaliumatome bei kleinen Bedeckungen

(bis Θ_K=1/9) als quasiionisch auf der Oberfläche vorliegen und erst mit zunehmender K-Belegung depolarisiert werden. Als Grund für die Zunahme des Anfangsdipolmoments der Koadsorbatphase bei K-Adsorption an der N-präadsorbierten Oberfläche kann also nicht die Vergrößerung der effektiven Ladung des Kaliums in Frage kommen. Eine Vergrößerung des Abstands der Koadschicht muß daher für die Zunahme des Anfangsdipolmoments verantwortlich sein.

Die Ergebnisse zur K-Desorption an der N-präadsorbierten Oberfläche (Abb. 5.14) sprechen gleichfalls eher für die Ausbildung einer Koadsorptionsschicht, als für die Bildung von Fe-N-K-Oberflächenkomplexen. So ändert sich die Bindungsenergie des Kaliums in dem α- und β-Zustand nur sehr wenig mit wachsender Stickstoffbelegung. Die Desorptionsmaxima sowohl im α- als auch im β-Zustand verschieben mit wachsender N-Vorbelegung geringfügig zu höheren Temperaturen hin. Die Verschiebung ist im α-Zustand größer als im β-zustand. Dies verweist darauf, daß bei höheren K-Bedeckungen die adsorbierten K-Atome wieder depolarisiert werden. Die Temperaturverschiebung ist zu klein, um die Bildung eines K-N-Fe-Komplexes anzunehmen. Das Herauswachsen des K-Desorptionsmaximum bei 700 K mit steigender N-Belegung verweist darauf, daß die wieder depolarisierten K-Atome zu der Stickstoff-Konzentration parallel zugenommen haben. Die heterogenen Bindungszustände sind dabei darauf zurückzuführen, daß die adsorbierten K-Atome durch den Stickstoff von ihren ursprünglichen auf andere unterschiedliche Plätze verdrängt werden.

Abschließend läßt sich feststellen, daß die Erniedriegung der Austrittsarbeit eher auf eine Vergrößerung des Abstands der Adschicht zurückzuführen ist als auf

eine mögliche Zunahme der effektiven Ladung des adsorbierten Kaliums. Sowohl die Bildung von Fe-N-K-Oberflächenkomplexen als auch die Verdrängung des adsorbierten Kaliums auf andere Plätze (d.h.auf ein Fe-Atom oder auf Lücke in Kontakt mit zwei Fe-Atomen) können eine Vergrößerung des Abstands der Adschicht verursachen. Jedoch sprechen alle Ergebnisse der vorligenden Arbeit vielmehr für die Koadsorbatphase. Vielleicht könnten UPS- sowie XPS-Untersuchungen zur weiteren Klärung beitragen.

5.3.2 Molekular adsorbierter Stickstoff

In einer Vielzahl von älteren Untersuchungen in der Vergangenheit wurde viel diskutiert, welcher Natur der an den reinen bzw. promotierten Eisenoberflächen chemisorbierte Stickstoff ist. Vor kurzer Zeit haben Ertl u.a (9,17,22) aus den Ergebnissen von UPS- und TDS-Untersuchungen sowie Austrittsarbeitsmessungen der N_2-Adsorption an Eiseneinkristalloberflächen klar gemacht, daß der im Temperaturbereich 140 K-800 K irreversibel gebundene Stickstoff atomarer Natur ist und die molekulare Spezies lediglich unterhalb 140 K irreversibel adsorbiert wird. Auf der anderen Seite erbrachten die XPS-Untersuchungen von Kishi und Roberts (113) an Fe-Filmen den direkten Beweis, daß bei 85 K und unter dem Druck von $1x10^{-6}$ Torr die Stickstoffadsorption molekular erfolgt. Sie fanden dabei 2 Peaks bei 400.2 und 405.3 eV und ordneten diese Werte dem N(1s)-Niveau von molekular adsorbierten Spezies zu. Wird der N_2-Druck über den Fe-Filmen erniedrigt, so nimmt die Intensität beider Peaks drastisch ab. Dies ist ein Hinweis darauf, daß selbst bei 85 K ein Großteil des molekular adsorbierten Stickstoffs bereits wieder desorbiert.

In der vorliegenden Arbeit konnte ebenfalls festgestellt werden, daß die unterhalb Raumtemperatur desorbierende Spezies ausschließlich auf molekular adsorbierten Stickstoff zurückzuführen sind, da Isotopenmessungen keinerlei Hinweise für das Auftreten von Stickstoffatomen gegeben haben. An K-freien Oberflächen ist die N_2-Adsorptionsenergie unabhängig vom Bedeckungsgrad, was die Beschreibung mit einem Langmuir-Modell unter Vernachlässigung von Wechselwirkungsenergie rechtfertigt. Daß an einer K-vorbedeckten Oberfläche die γ_1- und γ_2-Zustände gleichzeitig aufgefüllt werden, spricht ferner dafür, daß die molekular adsorbierte Stickstoffspezies bei den tiefen Temperaturen nicht zur OF-Diffusion befähigt ist.

Leider stehen bisher keine anderen quantitativen Daten über die Eigenschaften der an Eisen adsorbierten N_2-Moleküle zur Verfügung. Die Adsorptionsenergie der molekularen Spezies an der (111)-Fläche kann somit nur mit entsprechenden Ergebnissen an Fe-Filmen (109,110) verglichen werden. Dies ist aber insofern problematisch, als an polykristallinem Material verschiedene Flächenorientierungen nebeneinander vorliegen und je nach Vorbehandlung die eine oder andere kristallographische Orientierung dominieren kann. Der von Beeck gefundene Wert der isosteren Adsorptionsenergie von 10 Kcal/mol ist etwas größer als der hier für Fe(111) ermittelte. Wedler u.a. (109) untersuchten nach Adsorption bei 77 K und 90 K die Desorption des adsorbierten Stickstoffs von polykristallinen Eisenfilmen. Aus den thermischen Desorptions- und Isotopenaustauschmessungen schlossen sie auf eine molekulare N_2-Adsorption bis 400 K. Das Desorptionsspektrum weist drei Bindungszustände (γ, β_1, β_2) auf, deren relative Intensitäten sich wie 100:5:1 verhalten und deren Peakmaxima bei 100, 200 und

340 K liegen. Keines dieser 3 Peakmaxima steht mit dem in vorliegender Arbeit gefundenen Peak bei 155 K in Übereinstimmung. Der γ-Zustand könnte auf die an der Fe(100) oder Fe(110) molekular adsorbierten Spezies zurückgeführt werden, da für beide Fläche eine kleinere Adsorptionsenergie erwartet wird, als für Fe(111)-Fläche. Die von Beeck und Wedler gefundenen Werte für die molekulare Spezies stehen trotzdem qualitativ mit den Ergebnissen dieser Arbeit in guter Übereinstimmung. Der Wert von 8 Kcal für die N_2-Adsorptionswärme kann auch mit den Ergebnissen für molekular adsorbierten Stickstoff an anderen Metalloberflächen verglichen werden: Clavenna und Schmidt (106) fanden nach N_2-Adsorption an einer W(100)-Oberfläche zwei Desorptionspeaks für molekulare Spezies bei 170 und 190 K, die Adsorptionsenergien von 9.2 und 10.5 Kcal/mol entsprechen. Kürzlich untersuchte Golze nach Adsorption bei 110 K die Desorption des adsorbierten Stickstoffs von einer Ni(110)-Oberfläche(115). Er fand bei Sättigung 2 Desorptionsmaxima bei 153 K und 128 K. Die Adsorptionswärme des molekular adsorbierten Stickstoffs an der reinen Einsen(111)-Oberfläche paßt gut in dieses allgemeine Bild.

In Desorptionsspektren für an der K-promotierten Oberfläche molekular adsorbierten Stickstoff findet man zwei Bindungs-Zustände γ_1 und γ_2 bei 155 K sowie bei 210 K. Der γ_2-Zustand ist auf das präadsorbierte K zurückzuführen.

Die Erhöhung der N_2-Adsorptionsenergie in der Nähe eines K-Atoms kann aufgrund eines Modells von Blyholder (120) erklärt werden, das für die CO-Adsorption an Metalloberflächen entwickelt wurde. Da das N_2-Molekül isoelektronisch mit CO ist und sein MO-Schema weitgehend dem des CO gleicht, sollte sich die Kopplung des N_2-Moleküls

an das Metall ähnlich der des CO beschreiben lassen. Als Folge davon sollte das N_2-Molekül senkrecht zur Festkörperoberfläche gebunden sein, wobei die Bindung durch einen Donor-Akzeptor-Mechanismus zwischen Adsorptiv und Metall zustande kommt. Diese N_2-Spezies wurde durch die XPS-, XAES- und UPS-Untersuchungen von Fuggle und Menzel(116) bestätigt. Sie fanden dabei in den XPS-Spektren der molekularen Spezies zwei getrennte N(1s)-Emissionen, die bei 399.1 und 400.4 eV liegen. Adsorbiertes N_2 verursacht im UPS-Spektrum einer W(110)-Oberfläche bei 100 K zwei Zusatzemissionsmaxima bei 12 und 7.7 eV (116) unterhalb des Ferminiveaus und in UPS-Spektren einer Ni(100)-Oberfläche bei 77 K auch zwei Maxima bei 12.4 und 7.6 eV (117). Auf der anderen Seite unterstützen ELS-Untersuchungen des Systems N_2/W(100)-Oberfläche bei 125 K ebenfalls die zur Oberfläche senkrechte Konfiguration (118). Semiempirische Modellkalkulationen für das System N_2/Ni von Doyen und Ertl(119) bestätigen dies. Hierbei spielen die gerichteten d-Orbitale keine so entscheidene Rolle, vielmehr werden sowohl s- und d-Band-Zustände zur Bindung herangezogen. In Abb.5.34 ist der Bindungsmechanismus im adsorbierten N_2-Molekül näher veranschaulicht, in Anlehnung an die Modellvorstellung für die CO-Chemisorption (120). Den schematisiert eingezeichneten Molekülorbitalen für das N_2 liegen dabei die theoretischen Kalkulationen von Doyen und Ertl (119) zugrunde. Nach dem Donor-Akzeptor-Mechanismus kommt die N_2-Adsorptionsbindung zwischen Fe und N_2 durch Übergang von $2\sigma_u$ Elektronen an das Metall und anschließende Rückdonation von Metallelektronen in unbesetzte antibindende π_g-Orbitale zustande. Es resultiert quasi eine σ-π-Doppelbindung, d.h.eine Verstärkung der σ-Bindung führt zugleich zu einer Verstärkung der π-Bindung. Diese Rückbindung wird natürlich umso besser möglich sein, je kleiner der

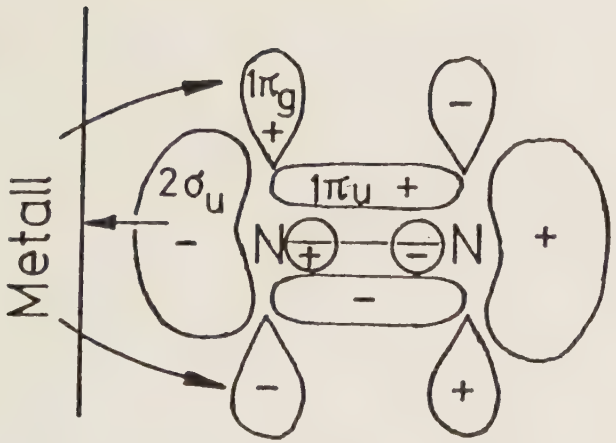


Abb. 5.34 Modell zum Bindungsmechanismus bei der N_2-Adsorption

energetische Abstand zwischen dem obersten besetzten d-Zustand im Metall und dem Vakuumniveau ist, da eine Überlappung zweier Orbitale mit annähernder Energiegleichheit leichter erfolgen würde. Die Rückdonation sollte bei der Bindungsstärke der Fe-N_2-Bindung eine entscheidende Rolle spielen, da das Austauschintegral zur Bindungsstärke viel mehr beiträgt als das Coulomb-Integral. Diese Vorstellung scheint experimentelle Unterstüzung zu finden. Da die Austrittsarbeit in der Reihe Fe(111),(100),(110) zunimmt, verringert sich die Bindungsenergie der Fe-N_2-Bindung in dieser Reihe, d.h für die Fe(111)-Oberfläche beträgt die Bindungsenergie 8 Kcal/mol, hingegen ist sie kleiner für die Fe(100)- und Fe(110)-Oberfläche (9,17). Durch diesen Mechanismus wird verständlich, daß eine verstärkte Rückdonation gerade für die chemisorbierten N_2-Moleküle erfolgt, die in der Nähe der K-Atome adsorbiert werden.

Zahlreiche experimentelle Untersuchungen zur Adsorption von Alkalimetallen zeigten, daß ein Minimum der absoluten Austrittsarbeit unabhängig vom Substrat auftritt und für Kalium zu einem Wert von 1.7 eV führt, was auch die theoretischen Kalkulationen zur Kaliumadsorption an Metalloberflächen erwarten lassen (Abschnitt 4.6.2). Dies kann dafür verantwortlich gemacht werden, daß die Adsorptionsenergie der molekularen Spezies an der K-promotierten Fe(111)-Oberfläche mit der an der K-promotierten Fe(100)-Fläche in ausgezeichneter Übereinstimmung steht. Es läßt sich von daher erwarten, daß die Adsorptionsenergie für die molekular adsorbierten Stickstoff an einer K-promotierten Fe(110)-Fläche genau so groß wie an K-promotierten Fe(111) und Fe(100)-Flächen ist. Aus diesen Ergebnissen wird auch ersichtlich, daß die Promotorwirkung von Kalium zu einer Erhöhung der Adsorptionsenergie für die molekulare Spezies führt und zu einer Nivellierung der Unterschiede zwischen den verschiedenen kristallographischen Flächen des Eisens. Auf der anderen Seite konnten Brodén und Bonzel (63) an einer K-promotierten Fe(110)-Oberfläche eine Erhöhung der Adsorptionsenergie für CO um 4 Kcal/mol beobachteten. Dies sollte auch auf dieser Vorstellung gegründet sein.

Die Wechselwirkung von K-Atomen mit der Oberfläche läßt außerdem knapp oberhalb des Ferminiveaus eine zusätzliche, unbesetzte Elektronenzustandsdichte entstehen. Die Ankopplung des N_2-$2\sigma_u$ an das Metall sollte von daher an der promotierten Oberfläche ebenfalls begünstigt sein und gleichfalls die Bindungsstärke der Fe-N_2-Bindung erhöhen (121).

In Abb.5.23 und 5.25 wurde gezeigt daß bis zu einer K-Konzentration von $n_K=1.5\times10^{14}cm^{-2}$ in erster Näherung die Konzentration der γ_2-Spezies bezogen auf die

gesamte Oberfläche linear mit wachsender K-Vorbelegung zuimmt, dagegen die der γ_1-Spezies dazu parallel abnimmt. Dies bedeutet, daß ein adsorbiertes K-Atom nur einen lokal begrenzten Einfluß ausübt, d.h. lediglich die Adsorptionsplätze für N_2 in seiner Nähe energetisch begünstigt. Dabei ist unterstellt, daß sich die Adsorptionsenergie der γ_2-Spezies mit steigender K-Konzentration nicht verändert, wie tatsächlich in den Desoptionsspektren beobachtet wurde. Für noch höhere K-Vorbedeckungen erkennt man, daß die gesamten Plätze für die molekularen Spezies abnehmen, was darauf verweist, daß bei höheren Belegungen ein beträchtlicher Anteil der gesamten Oberfläche von den adsorbierten K-Atomen bedeckt wird. Aus diesen Ergebnissen kann man schließen, daß an metallischem Kalium selbst keine molekulare Stickstoffadsorption stattfindet, sondern lediglich auf den K-freien Oberflächenbereichen des Eisens. Wie mit dem vorgestellten Bindungsmodell schon erklärt, ist der erhebliche Ladungstransfer der präadsorbierten K-Atome zum Eisen dafür verantwortlich, daß die K-Atome die in ihrer Nähe für die molekulare N_2-Adsorption energetisch begünstigten Adsorptionsplätze erzeugen.

Was auffällt ist, daß eine größere Barriere für die Diffusion zwischen den γ_1- und γ_2-Zuständen vorhanden ist. Dadurch wird eine mikroskopisch unterscheidbare Heterogenität der Adsorptionsplätze verursacht.

Der ermittelte Anfangshaftkoeffizient der molekularen Spezies beträgt $S_o(N_2)=0.06$, und ist damit kleiner als der Wert von ca.1, der an anderen Metall-Stickstoffssysteme N_2/Ni(110)(115)und N_2/W(100)(114) gefunden wurde. Die maximale Konzentration läßt sich zu etwa $\theta_{N_2}=1/3(N_s=2.3x10^{14})$ abschätzen. Die maximale Konzentration für den γ-Zustand an Fe-Filmen (109) betrug $4x10^{14}$, wie sich aus volumetrischen Messungen ergab.

Die Adsorption von N_2 auf der reinen sowie K-promotierten Fe(111)-Oberfläche erhöht die Austrittsarbeit, was eine negativ polarisierte Spezies (wie atomar adsorbierter Stickstoff) bedeutet. Das entsprechende Dipolmoment beträgt 0.38 Debye pro Molekül. Vergleicht man mit einem Wert von 0.28 Debye pro Atom für den atomar adsorbierten Stickstoff, so ist dieser Wert größer. Dies sollte darauf zurückzuführen sein, daß die molekulare Spezies zur Oberfläche senkrecht steht und somit der Abstand der Adsorbatschichten für molekulare Spezies größer ist als für atomar adsorbierten Stickstoff.

5.3.3 Kinetik der Adsorption

Da die Adsorptionsenergie von N_2 und die Aktivierungsenergie für die dissoziative Adsorption ermittelt wurden, sind Rückschlüsse auf die Kinetik der dissoziativen Adsorption des Stickstoffs möglich.

Es wurde beobachtet, daß die Adsorptionsgesgeschwindigkeit der dissoziativen Adsorption des Stickstoffs an der reinen sowie an der K-promotierten Oberfläche mit wachsender Temperatur abnimmt. Dies ist ein Hinweis dafür, daß die dissoziative Adsorption über einen Zwischenzustand erfolgt, dessen Population mit wachsender Temperatur abnimmt. In Abb.5.31. b erkennt man, daß die Adsorption des Stickstoffs an der reinen Oberfläche bei 150 K und einem Druck von 5×10^{-6} Torr zunächst eine rasche Erhöhung der Austrittsarbeit um 7 meV verursacht, wonach sich $\Delta\phi$ linear und langsam weiter erhöht. Dies verweist darauf, daß die dissoziative Adsorption erst erfolgt, nachdem der molekular adsorbierte Stickstoff im stationären Zustand vorliegt. Offensichtlich stellt molekular adsorbierter Stickstoff

einen Zwischenzustand für die Bildung des dissoziativen Zustands dar. Ähnliches wurde von Ponec und Knor (96) aus volumetrischen und $\Delta\phi$-Messungen vermutet.

Da gefunden wurde, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit für molekularen Stickstoff linear mit dem Bedeckungsgrad abnimmt, wird für die Formulierung der Kinetik von einem Langmuir-Modell ausgegangen. Schematisch läßt sich der Vorgang für die dissoziative Adsorption folgendermaßen darstellen:

$$N_2(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} N_2(ad) \xrightarrow{k_2} 2N(ad)$$

Für die jeweilige Oberflächenkonzentration an $N_2(ad)$ ergibt sich der folgende Ausdruck:

$$d\theta_{N_2}/dt = k_1 p_{N_2}(1-\theta_{N_2}) - k_{-1}\theta_{N_2} - k_2\theta_{N_2}$$

$$- k_1 p_{N_2} - (k_1 p_{N_2} + k_{-1} + k_2)\,\theta_{N_2} \qquad (5.8)$$

$\theta_{N_2} = n_{N_2}/N_s$: Bedeckungsgrad des molekularen Spezies

N_s : Zahl der maximal vorhandenen Adsorptions-Plätze für die molekularen Spezies

Da die Adsorptionsgeschwindigkeit gleich dem Produkt der gaskinetischen Stoßzahl pro Zeit- und Flächeneinheit und dem Haftkoeffizienten S ist, ergibt sich der Anfangs-

haftkoeffizient der molekularen Spezies aus folgender Beziehung:

$$k_1 P_{N_2} N_s = 3.51 \times 10^{22} P_{N_2} (MT)^{-1/2} S_o(N_2)$$

$$k_1 N_s = 3.51 \times 10^{22} (MT)^{-1/2} S_o(N_2) \qquad (5.9)$$

Unter der Bedingung, daß die Oberflächenkonzentration der molekularen Spezies stationär ist, ergibt sich für die dissoziative Adsorptionsgeschwindigkeit des Stickstoffs:

$$dN(ad)/dt = k_2 n_{N_2}$$

$$= k_1 k_2 P_{N_2} N_s / (k_1 P_{N_2} + k_{-1} + k_2) \qquad (5.10)$$

Damit ergibt sich der Haftkoeffizient $S_o(N)$ zu

$$S_o(N) \cdot 2 \times 3.51 \times 10^{22} (MT)^{-1/2}$$

$$= k_1 k_2 N_s / (k_1 P_{N_2} + k_{-1} + k_2) \qquad (5.11)$$

Durch Gl.(5.9) und Gl.(5.11) sind $S_o(N)$ und $S_o(N_2)$ durch folgende Beziehung verknüpft:

$$S_o(N) = k_2 S_o(N_2) / (k_1 P_{N_2} + k_{-1} + k_2) \qquad (5.12)$$

Die Desorptionsgeschwindigkeitskonstante k_{-1} wird durch die reziproke Gleichung der Lebensdauer der molekularen Spezies (Gl.5.6) gegeben.

$$k_{-1} = 1/\tau = (1/\tau_o) \exp(-Q/RT)$$

$$= \nu_d \exp(-E_d/RT) \qquad (5.13)$$

ν_d bedeutet den Desorptionsfrequenzfaktor, der bei 155 K durch die Beziehung für Desorption (Gl.2.7) und die isostere Adsorptionsenergie zu 2×10^{11} sec^{-1} bestimmt wurde. Für einen E_d-Wert von 8 Kcal/mol bestimmt sich daher k_{-1} bei 120 K zu 4.2×10^{-4} sec^{-1}. Dieser Wert stimmt gut mit einem Wert von 5.7×10^{-3} sec^{-1} überein, der bei derselber Temperatur aus der Auftragung der Adsorptionsgeschwindigkeit der molekularen Spezies gegen den Bedeckungsgrad ermittelt wurde (Abschnitt 5.2.2.1).

Für die dissoziative Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante k_2 ergibt sich gemäß der Arrhenius-Gleichung die folgende Beziehung:

$$k_2 = \nu_{ad} \exp(-E_a^*/RT), \qquad (5.14)$$

wobei E_a^* die Aktivierungsenergie der dissoziativen Adsorption bedeutet. Für die maximale Konzentration N_s von 2.3×10^{14} Molekülen/cm^2, $S_o(N_2) = 6\times10^{-2}$ und $\nu_d = 2\times10^{11}$ sec^{-1} bei 155 K lassen sich die kinetischen Parameter k_{-1}, k_2 und ν_{ad} aus den obigen Gleichungen bestimmen.

Tabelle 5.1 Kinetische Parameter bei unterschiedlicher Temperatur
$k_1 = 1 \times 10^5$ Torr^{-1} sec^{-1}

T(K)	$S_o(N)$ $\times 10^{-1}$	$\nu_d(sec^{-1})$ $\times 10^{-11}$	$k_{-1}(sec^{-1})$	$k_2(sec^{-1})$	$\nu_{ad}(sec^{-1})$ $\times 10^{-7}$
214	1.4	2.8	1.9×10^3	4.4×10^{-1}	1
269	1	3.5	1.1×10^5	1.8×10	1.3
430	0.5	5.5	4.8×10^7	3.8×10^3	1.7

Die so ermittelten Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt. Da alle Experimente für die dissoziative Adsorption bei einem Druck von 1×10^{-4} Torr N_2 durchgeführt wurden, besitzt $k_1 P$ einen Wert von 1×10^1. Aus Tabelle 5.1 erkennt man bei 430 K das folgende Verhältnis:

$$k_1 P < k_2 \ll k_{-1}$$

Damit gilt für die dissoziative Adsorption des Stickstoffs an der Fe(111)-Fläche in Vereinfachung von Gl (5.10):

$$\begin{aligned} dN(ad)/dt &= k_1 k_2 P_{N_2} / k_{-1} \\ &= k_1 \, (\nu_{ad} / \nu_d) \, \exp \left[-(E_a^* - E_d)/RT \right] \cdot P_{N_2} \\ &= k_1 \, \nu \, \exp \left[-(E_a^* - E_d)/RT \right] \cdot P_{N_2} \end{aligned} \qquad (5.15)$$

Aus den dargestellen Ergebnissen kann man schließen, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit der dissoziativen Adsorption abhängig von der relativen Größe von E_d und E_a^* ist.

Die aus der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsgeschwindigkeit ermittelte "scheinbare"-Aktivierungsenergie von -0.8 Kcal/mol (bei θ=0) entspricht der Differenz $E_a^*-E_d$. Da die Adsorptionsenergie der molekularen Spezies 8 Kcal/mol beträgt, ermittelt sich die Aktivierungsenergie E_a^* zu 7.2 Kcal/mol. Dies zeigt, daß die Aktivierungsenergie der dissoziativen Adsorption kleiner ist als die Adsorptionsenergie der molekularen Spezies, d.h.die Adsorptionsgeschwindigkeit der dissoziativen Adsorption des Stickstoffs an der Fe(111)-Fläche nimmt mit steigender Temperatur ab. Die Adsorption des molekularen Stickstoffs ist mit einer größeren Wärmeentwicklung verbunden als die Aktivierungsenergie beträgt, die notwendig ist, um die molekular adsorbierte Spezies in den aktivierten Komplex für die dissoziative Adsorption zu bringen.

Die anfängliche "scheinbare"-Aktivierungsenergie für die zwei anderen Flächen ergaben sich zu 2.5 (100) und 6.5 (110) Kcal/mol. Die Aktivierungsenergien für den Prozess $2\ N_{ad} \longrightarrow N_2(g)$ ergaben sich zu 57(100), 56(110) und 51 (111) Kcal/mol (9,10,17). Die effektive Stärke der Metall-Stickstoffbindung an den unterschiedlichen Fe-Flächen lassen sich ableiten: 138(110), 141(100), 140(111) Kcal/mol. Vergleicht man die unterschiedlichen Fe-N-Bindungsenergien und Adsorptionsenergien der molekularen Spezies für die Fe(111)-,(100)-,(110)-Fläche, dann lassen sich anhand des Lennard-Jones-Potentialverlaufs die gefundenen Unterschiede der "scheinbaren"-Aktivierungsenergien erklären. Ertl (122) hat vorgeschlagen, daß auf der energetischen Seite die dissoziative Chemi-

sorption mit dem Potentialverlauf qualitativ am besten erklärt werden kann und die unterschiedliche Abweichung für die verschiedenen Ebenen auf die Bindungsstärke der atomaren Spezies an der Metalloberfläche zurückzuführen ist, wenn die Adsorptionsenergie der molekularen Spezies für die verschiedenen Flächen gleich ist. Auch die Abweichung der "scheinbaren"-Aktivierungsenergie für die dissoziative Adsorption an der Eisenoberfläche läßt diese Beziehung plausibel erscheinen. Für Fe(110) ist die "scheinbare"-Aktivierungsenergie größer als für die zwei anderen Flächen, hingegen ist die Stärke der Fe-N-Bindung für die Fe(111)- und Fe(100)-Fläche annähernd gleich, aber größer als die für die Fe(110)-Fläche. Auf der anderen Seite, wie schon in Abschnitt 5.3.2 erwähnt, sollte die unterschiedliche Adsorptionsenergie der molekularen Spezies sowie eine durch eine K-Vorbelegung verursachte Erhöhung ihrer Adsorptionsenergie auf die absolute Austrittsarbeit der Fe-Substrate zurückzuführen sein. Eine Abnahme der Adsorptionsenergie der N_2-Spezies wird daher in der Reihe Fe(111), (100), (110) erwartet, was tatsächlich für Fe(110)- und Fe(100) qualitativ anhand der $\Delta\phi$-Änderung bei den tieferen Temperaturen beobachtet wurde. Auch erkennt man, daß sich die "scheinbare"-Aktivierungsenergie der dissoziativen Adsorption des Stickstoffs in dieser Sequenz erhöht: d.h -0.8(111), 2.5(100) und 6.5(110) Kcal/mol, was darauf hinweist, daß die unterschiedliche Adsorptionsenergie der molekularen Spezies für die Unterschiede der "scheinbaren"-Aktivierungsenergien verantwortlich ist. Abschließend kann man also feststellen, daß die Variation der Aktivierungsschwellen auf beide Effekte, die Stärke der Fe-N-Bindung und die Größe der Adsorptionsenergie der molekularen Spezies, zurückzuführen ist. Abb.5.35 zeigt Potentialdiagramme der dissoziativen Adsorption des

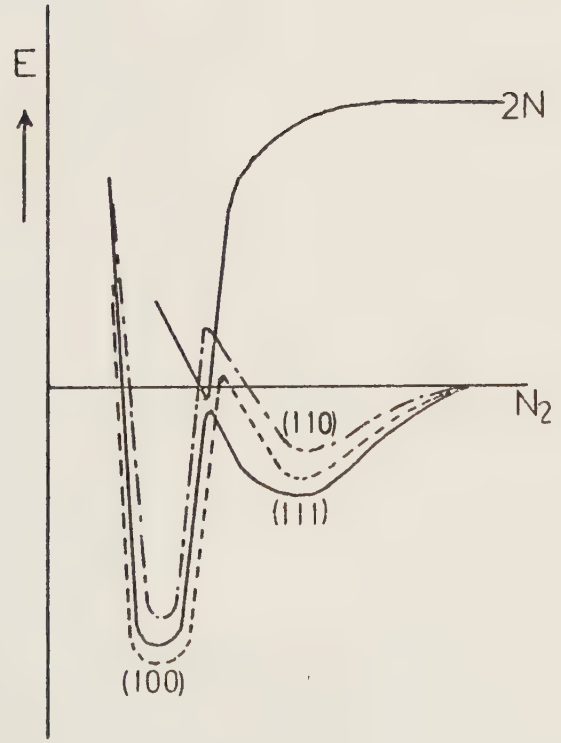


Abb. 5.35 Potentialdiagramm der dissoziativen Adsorption des Stickstoffs an unterschiedlichen Fe-Flächen

Stickstoffs für die Fe(111)-,(100)-,(110)-Fläche. Die Differenz der "scheinbaren"-Aktivierungsenergie zwischen den verschiedenen Flächen ist für das Verhältnis der Adsorptionsgeschwindigkeiten verantwortlich. Für die Fe(111)-Fläche ließ sich der Anfangshaftkoeffizient bei 430 K zu 4.7×10^{-6} ermitteln im Unterschied zur (100)-Fläche, wo er sich bei dergleichen Temperatur zu 1.4×10^{-7} ergab (17). Das Verhältnis des Anfangshaftkoeffizienten, Fe(111):Fe(100), wird experimentell zu 34:1 bestimmt. Die entsprechende Differenz der "scheinbaren"-Aktivierungsenergie beträgt 3.3 Kcal/mol, woraus sich ein Verhältnis von 46:1 errechnet, was gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt.

Die an der reinen Fe(111)-Fläche präadsorbierten K-Atome verursachten eine Erhöhung der Geschwindigkeit der dissoziativen Adsorption des Stickstoffs. Der Beschleunigungsfaktor war für die mit einer Kaliumkonzentration $n_K = 2 \times 10^{14} cm^{-2}$ vorbedeckte Oberfläche ca.8 . Bis zu einer K-Konzentration von 2×10^{14} K-Atomen/cm^2 wurde eine lineare Zunahme des Anfangshaftkoeffizienten des dissoziativen N_2-Adsorption beobachtet, oberhalb dieser K-Konzentration nimmt er mit wachsender K-Konzentration langsam wieder ab.

Die in Abb.5.23 gezeigten N_2^{30}-Desorptionsspektren an der K-promotierten Fe(111)-Oberfläche wiesen zwei Desorptionszustände für den molekular adsorbierten Stickstoff auf. Der γ_1-Zustand war auf die an der reinen Oberfläche molekular adsorbierte Spezies zurückzuführen, die entsprechende Adsorptionsenergie ließ sich zu 8 Kcal/mol ermitteln. Die präadsorbierten K-Atome verursachten einen anderen γ_2-Zustand, seine Energie betrug 10.8 Kcal/mol. Aus der Temperaturabhängigkeit ließ sich die "scheinbare"-Aktivierungsenergie der dissoziativen Adsorption des Stickstoffs an der mit K

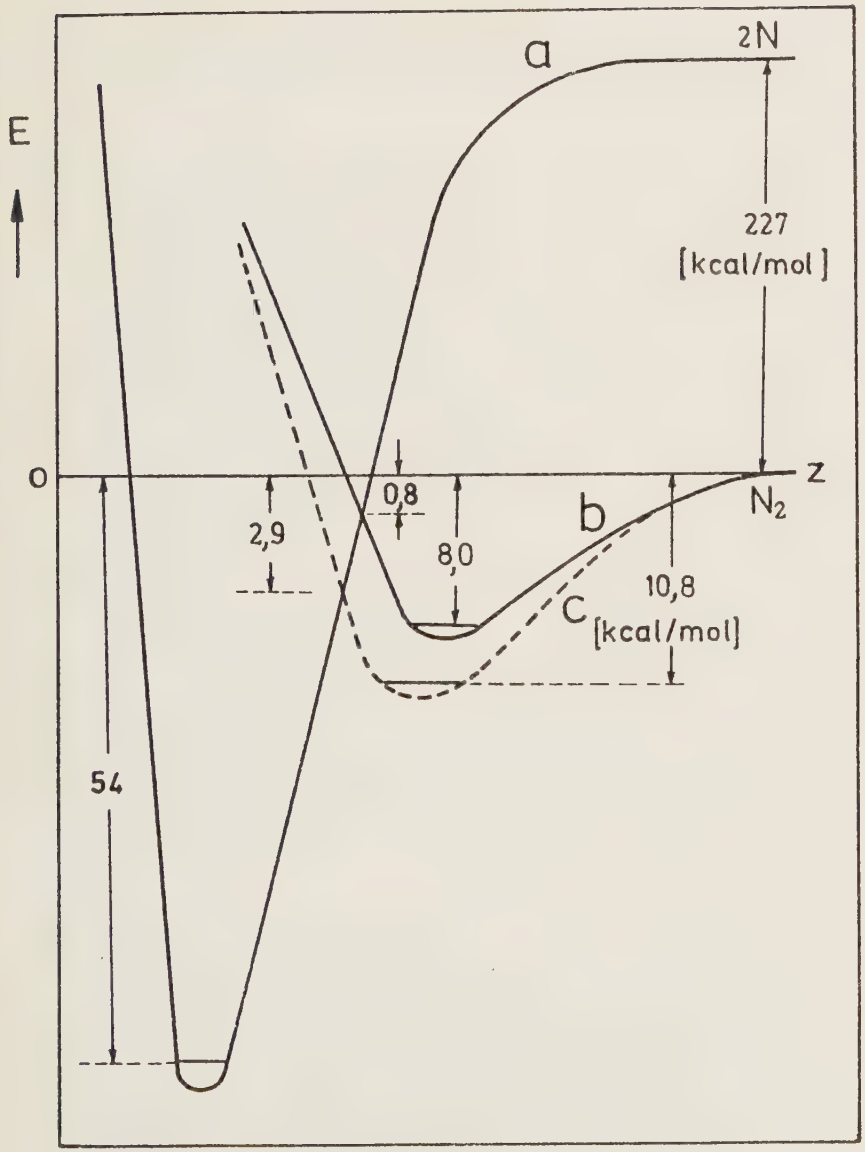


Abb. 5.36 Potentialdiagramm der dissoziativen Adsorption des Stickstoffs an der reinen und K-promotierten Fe(111)-Oberfläche

von $n_K=1.5x10^{14}cm^{-2}$ vorbedeckten Oberfläche zu -2.9 Kcal/mol ermitteln im Unterschied zur reinen Oberfläche, wo sie sich zu -0.8 Kcal/mol ergab.

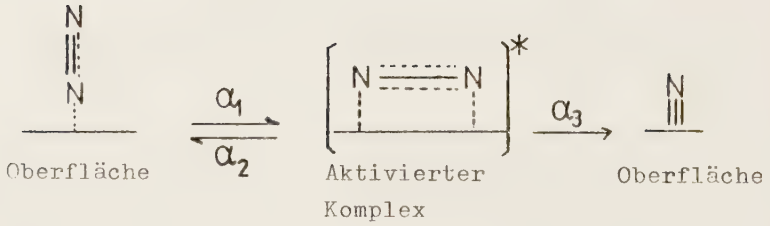
Der Einfluß des Kaliums soll ebenfalls anhand des Lennard-Jones-Potentialverlaufs bei Annäherung des Stickstoffs entlang einer Koordinate senkrecht zur Oberfläche erklärt werden (Abb.5.36). Die Absenkung der Tiefe des Potentialminimums der molekular adsorbierten Spezies ruft die Abnahme der "scheinbaren"-Aktivierungsenergie für die dissoziative Adsorption des Stickstoffs hervor, was im Einklang mit der kinetischen Gleichung (Gl.5.15) steht. Dies bedeutet, daß die Existenz adsorbierter K-Atome die Lebensdauer der molekularen Spezies verlängert, wodurch die Wahrscheinlichkeit, um aus molekular adsorbierten Spezies in die atomar dissoziativen Spezies überzugehen, vergrößert wird. Die Differenz der "scheinbaren" Aktivierungsenergien zwischen reiner und K-belegter Fe(111)-Oberfläche von 2 Kcal/mol führt (bei unverändertem präexponentiellen Faktor) bei 430 K zu einer Erhöhung der dissoziativen Adsorptionsgeschwindigkeit um den Faktor 10. Die geringfügige Abweichung des Beschleunigungsfaktors von dem experimentellen Wert (ca.8) sollte darauf zurückzuführen sein, daß ein Teil der molekularen Spezies dabei noch an der unpromotierten Oberfläche adsorbiert.

Das vorgeschlagene Modell kann auch zur Erklärung der Beobachtung herangezogen werden, wonach die Arrhenius-Auftragung der Adsorptionsgeschwindigkeit an der K-belegten Oberfläche bei tiefen Temperaturen eine Abweichung von einer Geraden zeigt (Abb.5.9). Für $\nu_d = 2x10^{11}$ und E_d = 10.8 Kcal/mol bei 214 K bestimmt sich die Desorptionsgeschwindigkeitskonstante k_{-1} zu 2 sec^{-1}, hingegen beträgt k_1P bei $5x10^{-5}$ Torr 5 sec^{-1}.

Dies macht deutlich, daß bei 214 K der Term $k_1 P$ in der Gleichung (5.10) nicht mehr zu vernachlässigen ist.

Obgleich die Aktivierungsenergie für die dissoziative Adsorption an der reinen als auch an der K-promotierten Oberfläche tatsächlich kleiner ist als die Adsorptionsenergie der molekularen Spezies, wurde trotzdem beobachtet, daß beim Aufheizen weitgehend Desorption von N_2 erfolgt. Tatsächlich kann dabei die dissoziative Adsorption sogar vernachlässigt werden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der Frequenzfaktor für den Prozess der Dissoziation bedeutend kleiner ist als der für Desorption der molekular adsorbierten Spezies. Die ermittelten Frequenzfaktoren sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Man kann erkennen, daß ν_d um den Faktor 10^4 größer ist als ν_{ad}. Die ν_{ad}-Werte zeigen dabei auch eine Temperaturabhängigkeit, was im Rahmen theoretischer Vorstellungen (z.B. Theorie des Übergangszustands) zu erwarten ist. Obgleich die Geschwindigkeit der dissoziativen N_2-Adsorption an der K-promotierten Oberfläche um den Faktor 8 größer ist, ist trotzdem der Anfangshaftkoeffizient $S_o(N)$ mit maximal ca. 4×10^{-5} außerordentlich klein. Dies sollte darauf zurückzuführen sein, daß ν_{ad} sehr klein ist.

Jedoch bleibt noch die Frage zu klären, weshalb der große Unterschied zwischen ν_{ad} und ν_d besteht, da dieser zu groß ist, um aufgrund des Entropieunterschiedes zwischen Gasphase und dem Übergangszustand sowie zwischen molekular und dissoziativ chemisorbierter Spezies erklärt werden zu können. Zu Erklärung soll der folgende Prozess der Dissoziation eines adsorbierten N_2-Moleküls vorgestellt werden.



Da die molekulare Spezies senkrecht zur Oberfläche steht, sollte sie 3N-5=4 Grundschwingungen besitzen (Abb.5.37). Kürzlich untersuchten Ho, Willis und Plummer mit Hilfe von ELS die N_2-Adsorption an der W(100)-Oberfläche bei 125 K. Im ELS-Spektrum wurden die beobachteten Peaks bei 76 meV und 265 meV den antisymetrischen Streckschwingungen ν_1 und ν_2 zugeordnet. Sie erwarteten im Vergleich zu CO, daß die anderen Biegeschwingungen ν_3 und ν_4 zu entsprechenden Verlusten bei ca. 70 meV und bei 10 meV führen. Man hat sich nun vorzustellen, daß die zwei Biegeschwingungen ν_3 und ν_4 der molekularen Spezies zur Bildung des aktivierten Komplexes beitragen können.

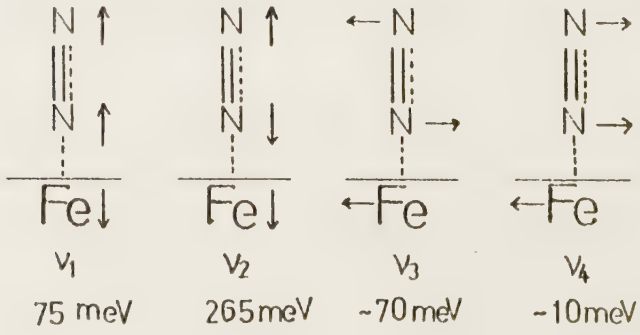


Abb. 5.37 Schwingungsmöglichkeiten des adsorbierten N_2-Meleküls

Man könnte sich nun aber auch vorstellen, daß ein Stoßmechanismus zwischen der an der Oberfläche molekular adsorbierten Spezies und einem aus der Gasphase auftreffenden N_2-Molekül zu einem aktivierten Komplex führen kann. Der Vorgang der Aktivierung besteht dann im wesentlichen in der Übertragung von kinetischer Energie des Stickstoffmoleküls in der Gasphase auf die molekular adsorbierte Spezies, die jedoch diese Energie in Rotation-, vor allem aber in Schwingungsenergie verwandelt. Die hierbei erzeugten Schwingungen ν_3 und ν_4 mit hoher Amplitude könnten zu einem aktivierten Komplex führen. Die Wahrscheinlichkeit, die molekular adsorbierte Spezies in einen aktivierten Zustand überzuführen, könnte sehr klein sein. Dies wäre für den sehr kleinen Frequenzfaktor der dissoziativen Adsorption verantwortlich zu machen. Die Abweichung wird auch zum Teil auf die Entropie und einen Transmissionsfaktor zurückzuführen sein.

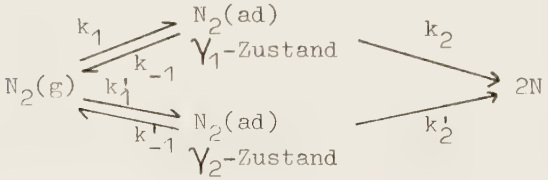
Um diese Fragestellung letztendlich zu klären, müßte mit Hilfe von UPS oder XPS bei Temperaturen unterhalb der Desorptionstemperatur des N_2(ad) untersucht werden, ob die molekulare Spezies unter einem Druck von Edelgas (z.B.Ar) als Energieträger dissoziiert wird.

5.3.4 Das Geschwindigkeitsgleichungssystem der dissoziativen Adsorption an der K-promotierten Fe-Oberfläche

Alle Ergebnisse konnten konsistent anhand des N_2-Bindungsmodells und des Lennard-Jones Potentialdiagrams erklärt werden. Danach begünstigen die adsorbierten K-Atome durch den Ladungstransfer zum Metall bei der molekularen N_2-Adsorption am Fe energetisch nur Adsorptionsplätze in ihrer Nähe. Die dadurch aktivierten molekularen Spezies tragen bedeutend zur

Beschleunigung der dissoziativen Adsorption des Stickstoffs bei. Die Resultate standen qualitativ im Einklang mit der abgeleiteten Geschwindigkeitsgleichung.

Wie aus dem Potentialdiagramm (Abb.5.36) ersichtlich, sind zwei Reaktionswege denkbar, von einer an der reinen Oberfläche molekular adsorbierten Spezies bzw. von einer an einer K-promotierten Oberfläche molekular adsorbierten Spezies in einen dissoziativ atomaren Chemisorptionszustand überzugehen. Schematisch lassen sich diese Vorgänge folgendermaßen darstellen:



Wir erhalten daher für die Adsorptionsgeschwindigkeit der dissoziativen Adsorption des Stickstoffs folgende Beziehungen:

1) Übergang über den γ_1-Zustand in den atomar adsorbierten Zustand:

$$r(1) = k_1 k_2 P_{N_2} / k_{-1} \qquad (5.15\ a)$$

$$= k_1 \cdot \nu \cdot \exp\left[-(E_a^* - E_d)/RT \right] \cdot P_{N_2} \qquad (5.15\ b)$$

2) Übergang über den γ_2-Zustand in den atomar adsorbierten Zustand:

$$r(2) = k_1' k_2' P_{N_2} / k_{-1}' \qquad (5.16\ a)$$

$$= k_1' \cdot \nu' \cdot \exp\left[-(E_a^* - E_d)'/RT \right] \cdot P_{N_2} \qquad (5.16\ b)$$

Für die Differenz $\Delta(E_a^* - E_d)$ zwischen den "scheinbaren"-Aktivierungsenergien bei der reinen Oberfläche und bei der K-promotierten Oberfläche ergibt sich:

$$\Delta(E_a^* - E_d) = (E_a^* - E_d)' - (E_a^* - E_d) \qquad (5.17)$$

Für die Geschwindigkeit der dissoziativen Adsorption des Stickstoffs über den γ_2-Zustand in den atomar adsorbierten Zustand ergibt sich also:

$$r(2) = k_1' \cdot \nu' \cdot \exp\left[\left\{ -\Delta(E_a^* - E_d) - (E_a^* - E_d) \right\} /RT \right] \cdot P_{N_2}$$

$$= k_1' \cdot \nu' \cdot \exp\left[-\Delta(E_a^* - E_d)/RT \right]$$

$$\cdot \exp\left[-(E_a^* - E_d)/RT \right] \cdot P_{N_2} \qquad (5.18)$$

Wie schon erläutert, sind k_1 und k_1' gleich. Unter der Bedingung, daß ν und ν' auch gleich sind, erhält man also folgenden Ausdruck für die Geschwindigkeit r(2)

$$r(2) = k_1 \cdot \nu \cdot \exp\left[-\Delta(E_a^* - E_d)/RT \right] \cdot \exp\left[-(E_a^* - E_d)/RT \right] \cdot P_{N_2} \qquad (5.19\ b)$$

$$= k_1 k_2 P_{N_2} / k'_{-1} \qquad (5.19\ a)$$

Da man davon ausgehen muß, daß die dissoziative Adsorption des Stickstoffs an einer K-promotierten Oberfläche durch beide Reaktionswege gleichzeitig erfolgt, ergibt sich damit für die Gesamtrate r (3):

$$r(3) = \theta_{N_2}(\gamma_1) \cdot r(1) + \theta_{N_2}(\gamma_2) \cdot r(2), \qquad (5.20)$$

wobei

$$\theta_{N_2} = n_{N_2}(\gamma_1) \text{ bzw. } n_{N_2}(\gamma_2)/N_s$$

$n_{N_2}(\gamma_1)$: maximale Konzentration der γ_1-Spezies an einer K-promotierten Oberfläche

$n_{N_2}(\gamma_2)$: maximale Konzentration der γ_2-Spezies an einer K-promotierten Oberfläche

N_s : Zahl der maximal vorhandenen Adsorptionsplätze der molekularen Spezies an der reinen Oberfläche

Damit folgt für die Gesamtrate r(3) aus Gl.(5.20) mit Gl.(5.15) und Gl.(5.19)

$$r(3) = k_1 \nu \exp\left[-(E_a^* - E_d)/RT\right] \cdot \theta_{N_2}(\gamma_1) \cdot P_{N_2}$$

$$+ k_1 \nu \exp\left[-(E_a^* - E_d)/RT\right]$$

$$\exp\left[-\Delta(E_a^* - E_d)/RT\right] \theta_{N_2}(\gamma_2) P_{N_2} \qquad (5.21\,b)$$

$$= k_1 k_2 P_{N_2}\left[\theta_{N_2}(\gamma_1)/k_{-1} + \theta_{N_2}(\gamma_2)/k'_{-1}\right] \qquad (5.21\,a)$$

Setzt man die Konzentration des γ_2-Zustands gleich null,- und damit die Konzentration n_{N_2} des γ_1-Zustands gleich N_s bzw. $\theta_{N_2} = 1$ -, erhält man aus Gl. (5.21) wieder Gl. (5.15).[2]

Es sollte an dieser Stelle erwähnt werden, daß die Messungen der Temperaturabhängigkeit der dissoziativen Adsorption des Stickstoffs an einer K-promotierten Oberfläche ($n_K = 1.55 \times 10^{14}\,cm^{-2}$) durchgeführt wurde, Da jedoch $\theta_{N_2}(\gamma_2)/k'_{-1}$ im Temperaturbereich zwischen 200 K und 430 K sehr viel größer ist als $\theta_{N_2}(\gamma_1)/k_{-1}$, kann man die folgende Näherung verwenden:

$$r(3) = k_1 k_2 P_{N_2} \theta_{N_2}(\gamma_2)/k'_{-1}$$

$$= k_1 P_{N_2} \theta_{N_2}(\gamma_2) \exp\left[-(E_a^* - E_d)'/RT\right] \qquad (5.22)$$

Damit ist die in Abschnitt 5.1.2 für eine K-Vorbelegung ermittelte "scheinbare"-Aktivierungsenergie der für eine vollständig K-promotierten Oberfläche gleich.

Der Haftkoeffizient des Stickstoffs an einer K-promotierten Oberfläche $S_o^K(N)$ läßt sich nach der Definition des Haftkoeffizienten in Gl.(5.1) und Gl.(5.2)

aus Gl.(5.21) berechnen:

$$S_o^K(N) = S_o(N)\theta_{N_2}(\gamma_1) + S_o(N)\theta_{N_2}(\gamma_2)\exp\left[-\Delta(E_a^* - E_d)/RT\right] \quad (5.23\ a)$$

oder

$$S_o^K(N)/S_o(N) = \theta_{N_2}(\gamma_1) + \theta_{N_2}(\gamma_2)\exp\left[-\Delta(E_a^* - E_d)/RT\right] \quad (5.23\ b)$$

Die Parameter $N_s, n_{N_2}(\gamma_2)$ wurden in Abschnitt 5.2.3 ermittelt, die Zahl N_s betrug 2.3×10^{14} (N_2-Moleküle/cm^2) und die maximale Konzentration der γ_2-Spezies als Funktion der K-Vorbelegung wurde in Abb.5.29 dagestellt. Die "scheinbare"-Aktivierungsenergie an der reinen und an einer K-promotierten Oberfläche wurde auch in Abschnitt 5.1.2 ermittelt: sie beträgt -0.8 Kcal/mol bzw. -2.9 Kcal/mol. Daher läßt sich die Differenz $\Delta(E_a^* - E_d)$ zu ca. -2 Kcal/mol ableiten. Berücksichtigt man, daß die präadsorbierten K-Atome die für die N_2-Adsorption verfügbaren Adsorptionsplätze herabsetzen, wird der Bedeckungsgrad an γ_1-Spezies $\theta_{N_2}(\gamma_1)$ an einer K-vorbelegten Oberfläche anhand der folgenden Beziehung ermittelt.

$$N_2(\gamma_1) = \left[1 - n_{N_2}(\gamma_2)/N_s\right](1-\theta_K) \quad (5.24)$$

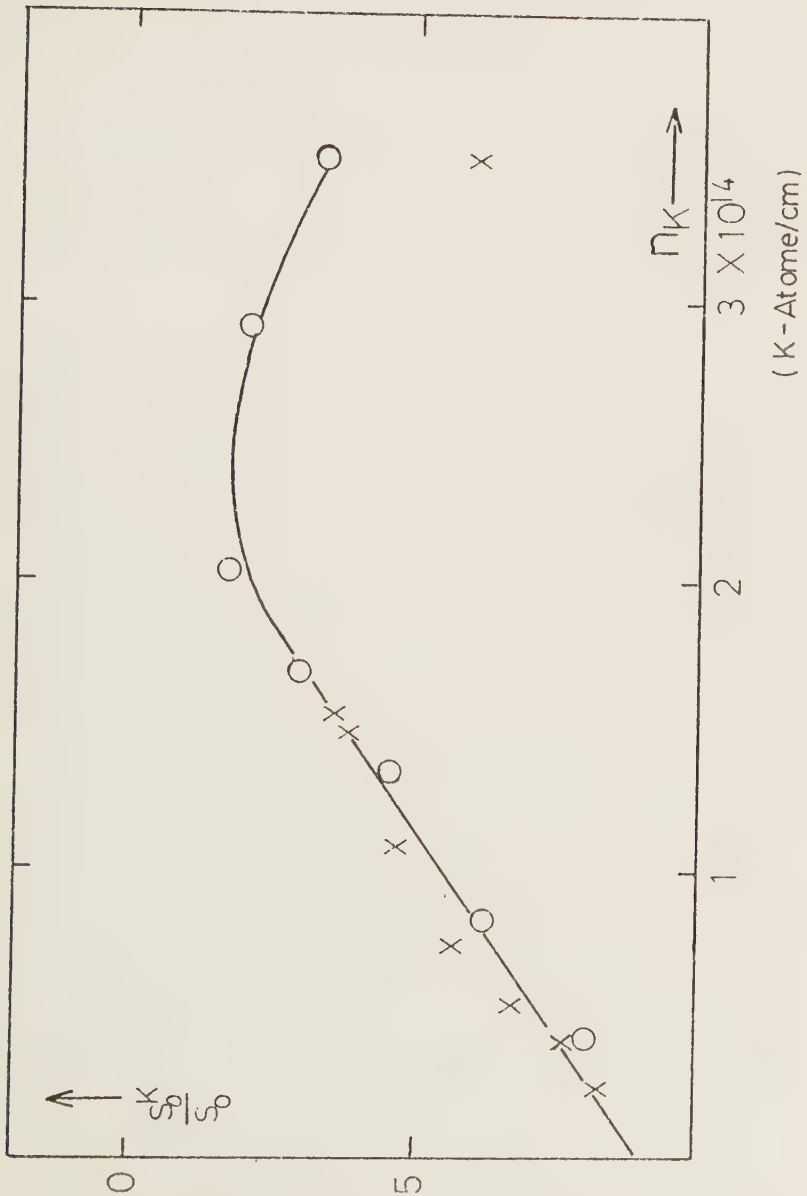


Abb. 5.38 Variation der berechneten Anfangshaftwahrscheinlichkeit $S_o^K(N)/S_o(N)$ mit der K-Vorbelegung

wobei θ_K den Bedeckungsgrad von präadsorbierten K-Atomen bedeutet. In Abb.5.38 sind die anhand der Gl(5.23) berechneten relativen Haftkoeffizienten(X) darge stellt. Es zeigt sich, daß die Werte mit den experimentell gefundenen(O) ausgezeichnet übereinstimmen. Die große Abweichung bei einer K-Vorbelegung von 3.5×10^{14} K-Atome/cm^2 ist darauf zurückzuführen, daß während der N_2-Adsorption bei 125 K die dissoziative Adsorption schon so stark ist, daß sie nicht mehr vernachlässigt werden kann (Abb.5.31).

Aus der Temperaturabhängigkeit der dissoziativen Adsorption des Stickstoffs an der reinen (100)-Fläche ließ sich die anfängliche "scheinbare"-Aktivierungsenergie der dissoziativen Adsorption zu 2 Kcal/mol bestimmen (9,17). Die Adsorptionsenergie der an einer K-promotierten Fe(100)-Fläche adsorbierten molekularen Spezies (17) ermittelte sich zu 11.2 Kcal/mol, die im Einklang mit dem in vorliegender Arbeit gefundenen Wert von 10.8 Kcal/mol stehen. Daher kann man annehmen, daß an einer K-promotierten Fe(100)-Fläche die "scheinbare"-Aktivierungsenergie denselben Wert hat wie an einer K-promotierten Fe(111)-Fläche, da die Fe-N-Bindungsenergie für die beiden Flächen annähernd gleich sind (Abschnitt 5.3.3). Die Differenz der "scheinbaren"-Aktivierungsenergie zwischen der reinen und der K-promotierten Fe(100)-Fläche läßt sich näherungsweise zu 5 Kcal/mol abschätzen. Daraus ergibt sich bei 430 K eine Zunahme der Adsorptionsgeschwindigkeit an der K-promotierten Oberfläche um einen Faktor von ca.340. Tatsächlich konnte beobachtet werden, daß eine K-Vorbelegung von 1.5×10^{14} Atome/cm^2 die dissoziative Stickstoffadsorption um den Faktor 280 beschleunigt.

Hieraus kann folgendes geschlossen werden: Die dissoziative Adsorption des Stickstoffs an einer K-promotierten Oberfläche erfolgt über zwei Precursorzustände, d.h. den γ_1-Zustand und γ_2-Zustand. k_2' und k_2 sind gleich. Für Erniedrigung der "scheinbaren" Aktivierungsenergie ist die größere Bindungsenergie der molekularen Spezies verantwortlich. Die präadsorbierten K-Atome vergrößern den Haftkoeffizient der molekularen Spezies nicht.

Bei der CO-Adsorption an einer K-promotierten Fe(110)-Fläche wurden von Brodén und Bonzel ähnliche Verhältnisse beobachtet (63). Sie fanden, daß die präadsorbierten K-Atome eine Erhöhung der Adsorptionsenergie für CO verursachen und damit die dissoziative Adsorption von CO beschleunigen, während der Haftkoeffizient für CO mit wachsender K-Vorbelegung abnimmt. Die Abnahme des Haftkoeffizienten des CO sollte aufgrund der Ergebnisse der N_2-Adsorption darauf zurückzuführen sein, daß die Zahl der Adsorptionsplätze für CO mit zunehmender K-Bedeckung abnimmt und die effektive CO-Adsorptionsgeschwindigkeit damit auch abnimmt. Andererseits wurde der K-Beschleunigungseffekt bei anderen Systemen wie z.B. bei K+O/Fe(110/102/,Cs+O/W(100)/99/,Cs+O/Ni(100)/100/ beobachtet. Da Sauerstoff auf beiden Oberflächen (Alkalimetall und Substrat) adsorbiert und außerdem dissoziiert, sind hierüber sicherlich verschiedene Prozesse zu berücksichtigen.

6. Die Wasserstoffadsorption an der K-promotierten (111)-Oberfläche

Abb.6.1 zeigt die Desorptionsspektren, nachdem die saubere (111)-Fläche mit unterschiedlichen Dosen an H_2 bei 140 K belegt worden war. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 5 K/sec. Nach Zugabe einer Dosis von 200 L weist das Desorptionsspektrum 3 verschiedene Bindungszustände des adsorbierten Wasserstoffs $ß_1$, $ß_2$ und $ß_3$ auf, in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen an diesem System (11). Nach einer Dosis von 2 L ist der $ß_3$-Zustand vollständig aufgefüllt. Für höhere Belegungen bildet sich der $ß_2$-Zustand aus. Aus den Temperaturen der Desorptionsmaxima ließ sich die Aktivierungsenergie für die Desorption aus dem $ß_1$-Zustand zu 13, für den $ß_2$-Zustand zu 18 und $ß_3$-Zustand 21 Kcal/mol abschätzen. Wie im Fall der H_2-Adsorption an der (110)- und (100)-Fläche sollte dabei das Auftreten des $ß_2$- und $ß_3$-Zustands auf abstoßende Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen zurückzuführen sein.

Abb.6.2 zeigt eine Serie von H_2-Desorptionsspektren an einer K-vorbelegten Oberfläche ($n_K = 1x10^{14}/cm^2$). Der Vergleich mit den Spektren für die reine Oberfläche ergibt einen Haftkoeffizienten, der um den Faktor 2 kleiner ist. Die Sättigungsbedeckung hingegen bleibt selbst unverändert. Was ferner auffällt ist, daß die Desorptionsenergie für die drei Zustände an der mit K-belegten Oberfläche um 2-3 Kcal/mol größer ist, wobei die $ß_2$- und $ß_3$-Zustände stärker beeinflußt werden. Eine Erhöhung der Aktivierungsenergie an der promotierten Oberfläche ist auch von den folgenden theoretischen Überlegungen her zu erwarten: Es wurde bereits

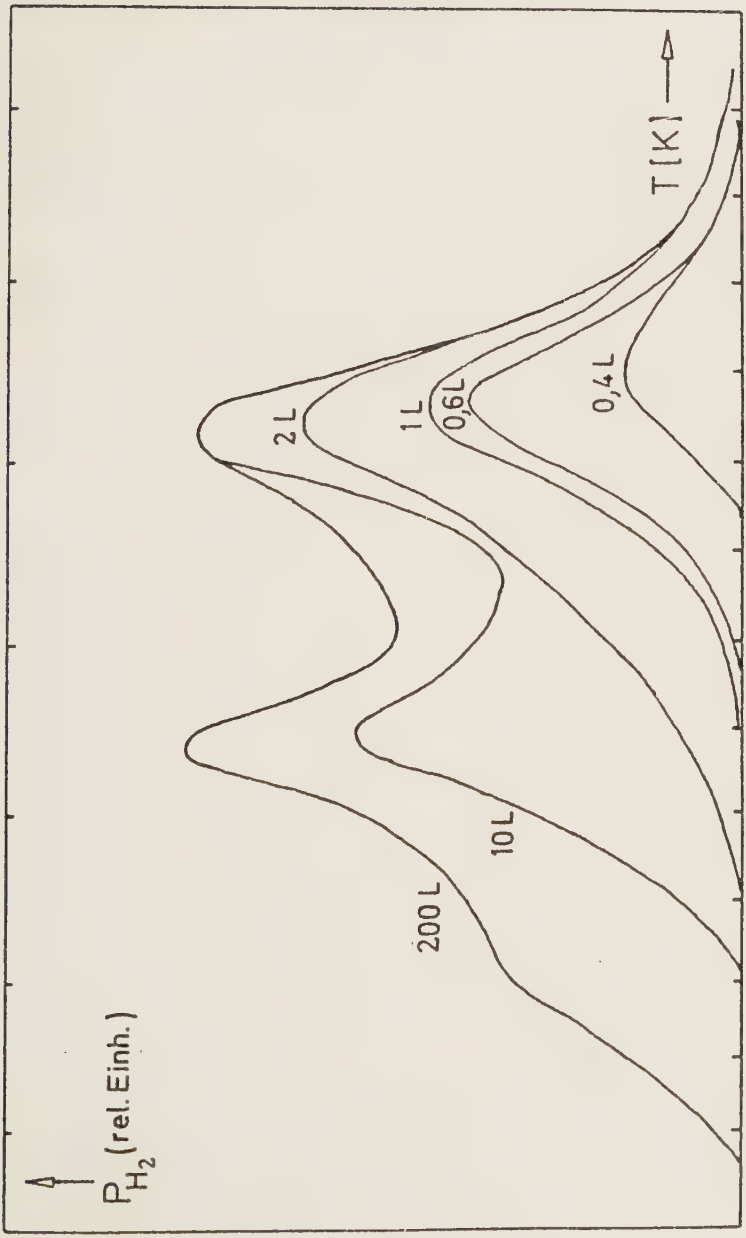


Abb. 6.1 H_2-Desorptionsspektren an Fe(111)-Fläche

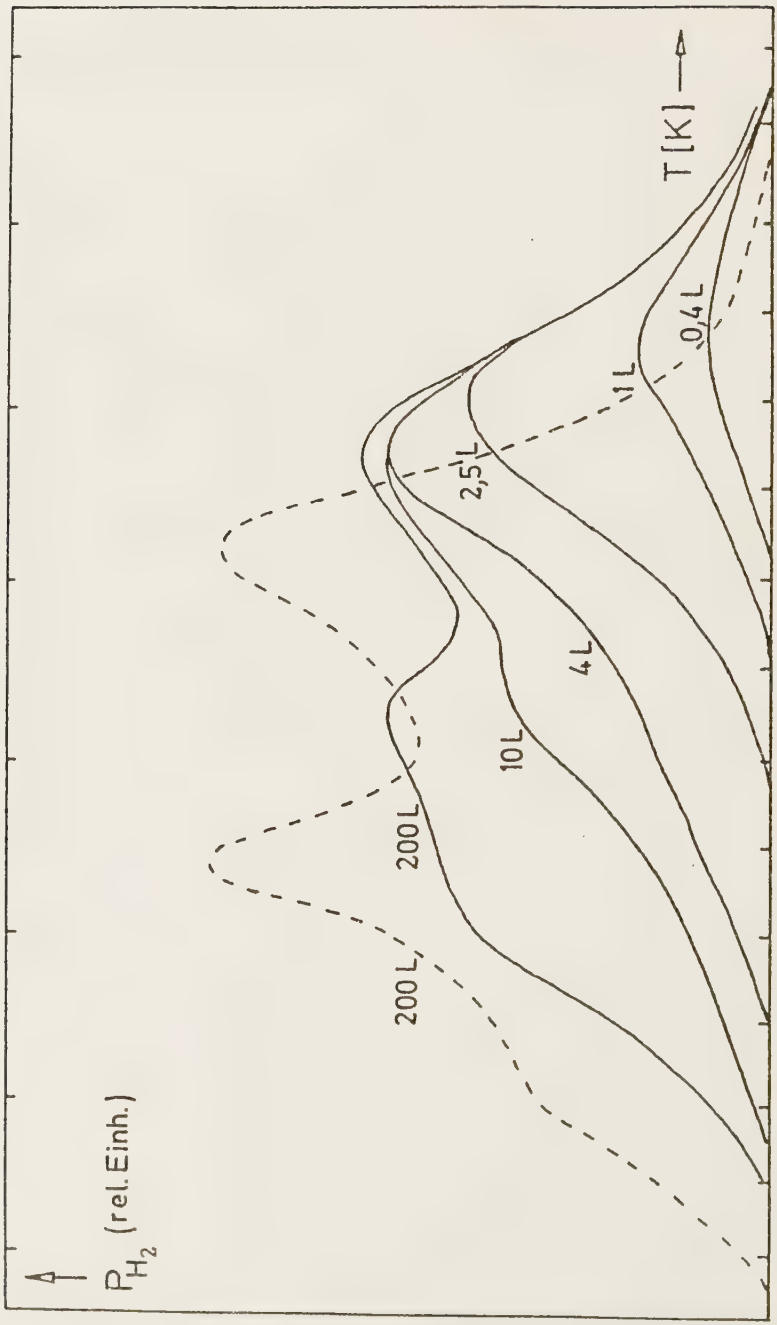


Abb. 6.2 Serie von H_2-Desorptionsspektren an einer K-vor-

ausgeführt, daß die K-Adsorption an einer Metallunterlage zumindestens bei kleinen Bedeckungen eine zusätzliche unbesetzte Elektronen-Zustandsdichte knapp oberhalb des Ferminiveaus hervorruft. Die Ankopplung des H-1s-Niveaus der in der Nähe der K-Atome adsorbierten Wasserstoffatome sollte deshalb erleichtert werden (121) und eine Bindungsfestigung der Metallwasserstoffbindung bewirken. Auch scheint sich das Populationsverhältnis zu ändern. Dies zeigt, daß die K-Vorbelegung eine drastische Reduktion der repulsiven Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Wasserstoffatomen hervorruft. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei einer K-vorbelegten Fe(100)-Fläche (17).

In Abb.6.3 a ist die Änderung der Austrittsarbeit als Funktion der H_2-Dosis bei 140 K dargestellt. Es findet eine kontinuierliche Erhöhung statt, wobei nach 20 L ein Wert von 230 meV erreicht wird. Die H_2-Adsorption bei 140 K an einer K-vorbelegten (111)-Fläche erhöht zunächst ebenfalls die Austrittsarbeit: Die $\Delta\phi$-Änderung nimmt, wie in Abb.6.3 b gezeigt, linear mit der Bedeckung zu und erreicht nach einer Dosis von 7 L einen Wert von 80 meV. Nach einem Übergangsbereich erfolgt mit weiter zunehmender Bedeckung wieder ein langsamer Abfall. Ähnliche $\Delta\phi$-Verhältnisse wurden bei der H_2-Adsorption an einer K- und Cs-vorbelegten Wolframoberfläche beobachtet (61,97). Auf Grund der $\Delta\phi$-Messungen als auch von LEED-Beobachtungen während der H_2-Adsorption auf eine Cs-vorbelegte W(100)-Fläche vermuten Papageorgopoulos und Chen (61), daß ein Teil der adsorbierten H-Atome unterhalb der Cs-Adschicht gebunden ist, also quasi eine W-H-Cs-Doppelschicht mit dem Cs als äußere Adsorbatschicht ausgebildet wird. Dieser Prozess der "Einlagerung" unter das Alkalimetallatom sollte mit einer Aktivierungsenergie verbunden sein, und die Abnahme

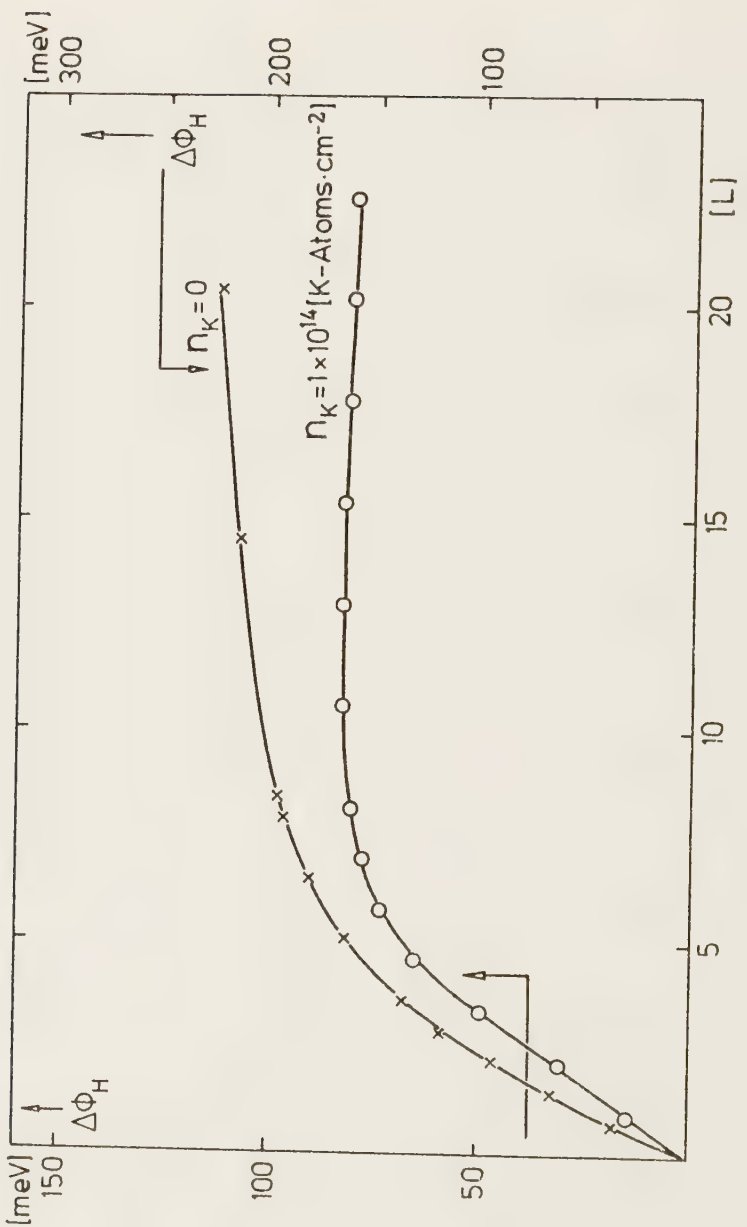


Abb. 6.3 Änderung der Austrittsarbeit als Funktion der H_2-Dosis an der reinen und K-vorbelegten Oberfläche bei 140 K

des Haftkoeffizienten verständlich machen. Schmidt und Gomer (97) postulierten für das System H_2+K/W eine entsprechende Struktur. Auch die H_2-Adsorption an der K-promotierten Fe(111)-Fläche könnte nach dieser Vorstellung erfolgen. Jedoch bleibt noch die Frage zu klären, durch welchen Mechanismus Wasserstoff unter ein stärker gebundenes K-Atom als Fe-H-K-Bindung eingelagert werden kann. Die Desorptionsenergie von Kalium für die Fe(111)-Fläche ist je nach K-Bedeckung um 10-20 Kcal/mol größer als die von Wasserstoff.

Wie für die N-Adsorption auf einer K-vorbelegten Eisen (111)-Fläche vorgeschlagen wurde, ist hier ebenfalls ein Modell denkbar, wonach die adsorbierten Wasserstoffatome auf Plätzen an der Eisenoberfläche zwischen den präadsorbierten K-Atome vorliegen. Der Verlauf der $\Delta\phi$-Änderung als Funktion der H_2-Dosis wäre so auch gut zu erklären: Die Adsorption des Wasserstoffs kann einen zusätzlichen Ladungstransfer vom adsorbierten Kalium zum Eisen verursachen. Dies entspricht einer zusätzlichen Erniedriegung der Austrittsarbeit der Oberfläche. Durch eine zusätzliche Ionisierung des Kaliums kann sein Radius verkürzt werden und somit werden die Plätze für den Wasserstoff nicht blockiert. Wenn der auf dem K aufgetroffene Wasserstoff nicht weiter in die Eisenoberfläche diffundieren kann, sondern in die Gasphase zurückkehrt, kann die Abnahme der Haftwahrscheinlichkeit aufgrund dieses Modells verstanden werden.

7. Der Einfluß des adsorbierten Wasserstoffs auf die Stickstoffadsorption

In der Literatur wurde mehrfach darüber berichtet, daß der adsorbierte Wasserstoff in den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der NH_3-Synthese mit einbezogen sein sollte. So konnte Tamaru (125) einen beschleunigenden Effekt des adsorbierten Wasserstoffs auf die N_2-Adsorption beobachten und von Logan und Philp (126) wurde vermutet, daß es sich bei der beobachteten Steigerung der NH_3-Bildungsgeschwindigkeit (127) durch D_2 anstelle von H_2 im Reaktionsgemisch um einen kinetischen H/D-Isotopeneffekt in der dissoziativen N_2-Adsorption handelt.

Da sich die Bildung der atomaren Stickstoffspezies über die Dissoziation von molekular adsorbiertem N_2 vollzieht, wurde zunächst der Einfluß des Wasserstoffs auf die an einer K-vorbelegten Oberfläche ($n_K=1.1\times10^{14}cm^{-2}$) molekular adsorbierten Stickstoffspezies mittels TDS verfolgt. Auf eine K-vorbedeckte Probe wurde zuerst bei 140 K bis zur Sättigung die molekulare Spezies (N_2^{30}) adsorbiert. Anschließend wurden unterschiedliche Mengen H_2 adsorbiert. Abb.7.1 a zeigt das TD-Spektrum des N_2^{30} ohne anschließende H_2-Zugabe, 7.1 b das Spektrum nach der anschließenden Belegung mit 22 L H_2, und c nach 75 L H_2. Die desorbierte Menge an N_2^{30} nimmt ab. Dies beweist, daß molekular adsorbierter Stickstoff durch Wasserstoff verdrängt wird, was darauf zurückzuführen ist, daß die Adsorptionsenergie des Wasserstoffs größer ist als die des molekular adsorbierten Stickstoffs. Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, daß Wasserstoff die Adsorption des Stickstoffs inhibiert.

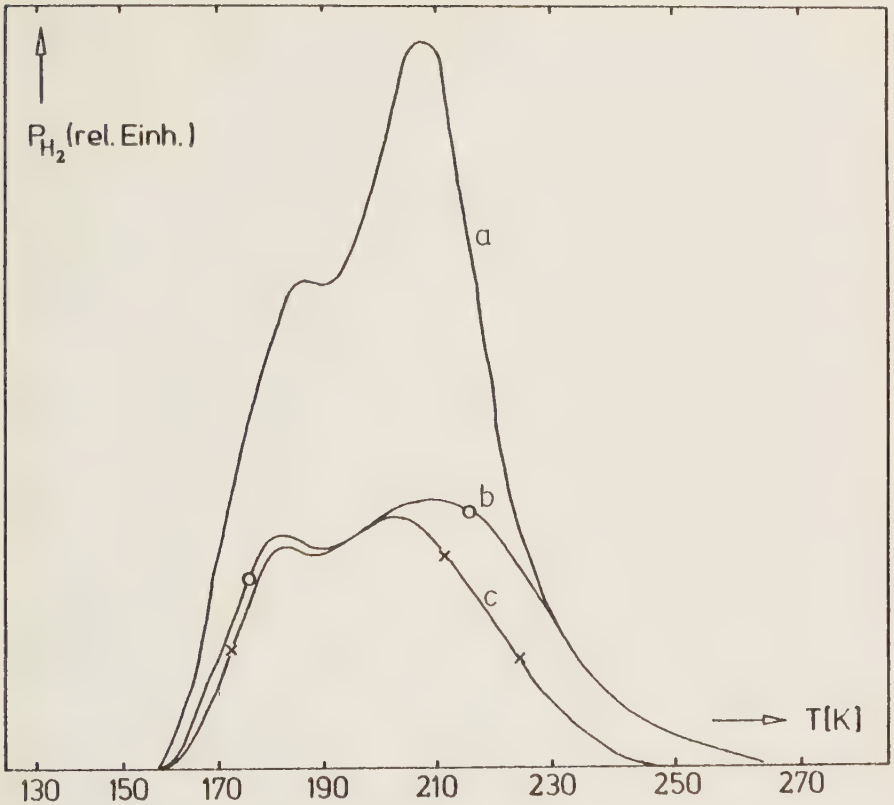


Abb. 7.1 TD-Spektren von N_2^{30}($\Delta\phi_{N_2}$ =80mV) an einer K-vorbelegten Oberfläche ($n_K \leq 1.1 \times 10^{14}$ cm^{-2}) nach der anschließend unterschiedlichen H_2-Zugabe:
a) ohne H_2-Zugabe, b) 22L H_2, c) 75L H_2

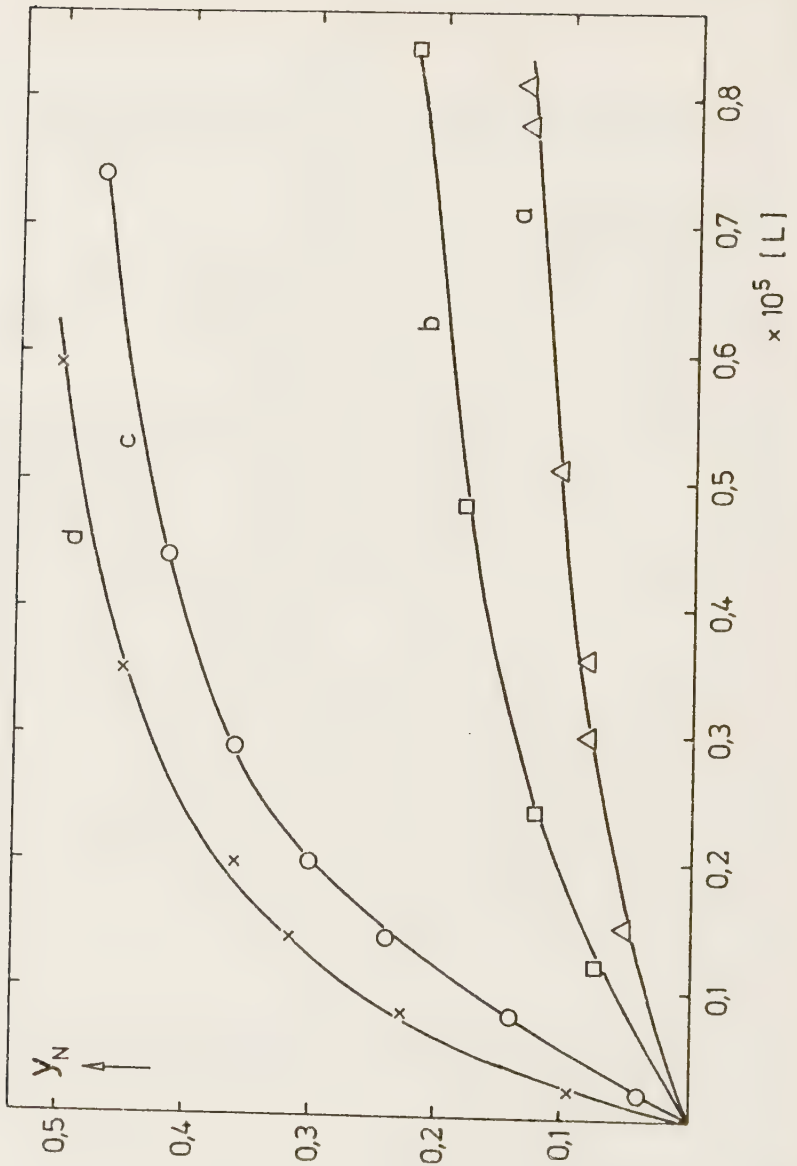


Abb. 7.2 Vergleich der dissoziativen Stickstoff-Adsorption nach Zugabe eines H_2+N_2 Gemisches und nach reiner N_2-Zugabe:

a) nach eines Gemisches an der reinen OF.
b) nach reiner N_2-Zugabe
c) nach eines Gemisches an einer K-promotierten OF
d) nach reiner N_2-Zugabe

Die dissoziative Stickstoffadsorption an einer K-promotierten Oberfläche (n_K=1.8x10^{14}cm^{-2}) wurde nach Zugabe eines 5:1-Mischung von N_2 und H_2(P_{N_2}=5x10^{-5}, P_{H_2}=1x10^{-5} Torr) bei 430 K mit Hilfe von AES untersucht, ebenso wie an einer reinen Oberfläche nach Zugabe einer 1:1-Mischung von N_2 und H_2(P_{N_2}=5x10^{-5},P_{H_2}=5x10^{-5} Torr). Die Zunahme der Oberflächenkonzentration an N(ad), y_N, als Funktion der N_2-Dosis ist in Abb.7.2 dargestellt:

Abb.7.2 a) N-Adsorption nach Zugabe eines Gemisches an der reinen Oberfläche,
b) nach reiner N_2-Zugabe,
c) N-Adsorption nach Zugabe eines Gemisches an einer K-promotierten Oberfläche,
d) N-Adsorption nach reiner N_2-Zugabe an einer K-promotierten Oberflächen.

Es zeigt sich, daß bei Zugabe der Gemisches der Haftkoeffizient für Stickstoff sowohl an der reinen wie an einer K-promotierten Oberfläche etwa um den Faktor 2 kleiner ist. Der inhibierende Effekt des Wasserstoffs ist an einer K-vorbelegten Oberfläche größer als an der reinen Oberfläche. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Adsorptionsenergie von Wasserstoff an einer K-promotierten Oberfläche größer ist als an der reinen Oberfläche. Aus den dargestellten Ergebnissen kann man zweifellos feststellen, daß adsorbierter Wasserstoff die dissoziative Adsorption des Stickstoffs nicht beschleunigt, sondern inhibiert. Auch Ponec und Knor(96) sowie Wedler u.a. (128) gelangen zu denselben Schlußfolgerungen.

8. Die Rolle des Kaliums und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der NH_3-Synthese

Aus einer Reihe früherer Untersuchungen mit Fe-Einkristall-Oberflächen wurde eindeutig geschloßen, daß die Ammoniak-Synthese über folgende Sequenz von Einzelschritten verläuft (13,17,24,124):

$$N_2 \rightleftharpoons 2N(ad) \qquad (1)$$

$$N(ad)+H(ad) \rightleftharpoons NH(ad) \qquad (2)$$

$$NH(ad)+H(ad) \rightleftharpoons NH_2(ad) \qquad (3)$$

$$NH_2(ad)+H(ad) \rightleftharpoons NH_3 \qquad (4)$$

Aus den vorangegangenen Experimenten folgte, daß der Einfluß des Kaliums auf die Wasserstoffadsorption weit weniger drastisch ist als der auf die dissoziative Stickstoffadsorption. So verringerte sich der Haftkoeffizient der Wasserstoffadsorption an der K-promotierten Oberfläche etwas. Gleichzeitig konnte eine Erhöhung der Bindungsstörke der Eisen-Wasserstoffbindung um 1-2 Kcal/mol beobachtet werden. Hingegen war der Einfluß der K-Promotion auf die Geschwindigkeit der dissoziativen Stickstoffadsorption geradezu dramatisch: Die Stickstoffadsorptionsgeschwindigkeit ist an der promotierten (100)-Fläche um bis zu 280 Mal schneller als an der reinen Fläche, an der K-vorbelegten (111)-Fläche jedoch nur maximal um einen Faktor 8. Die Aktivitätsunterschiede zwischen verschiedenen Kristallflächen werden an den promotierten Oberflächen nivelliert. Trotzdem ist die

Anfangshaftwahrscheinlichkeit mit maximal ca.4×10^{-5} außerordentlich klein. Die dissoziative N_2-Adsorption erfolgt somit bedeutend langsamer als die H_2-(ca.$S_o = 10^{-1}$) und NH_3-Adsorption ($S_o = 10^{-1}$). Die Geschwindigkeit der dissoziativen Stickstoffadsorption an einer K-promotierten sowie an einer reinen Oberfläche ist noch dazu im Gasgemisch N_2/H_2 erheblich kleiner als im reinen Gassystem (Abschnitt 7). Auf der anderen Seite konnten die Untersuchungen von Huber (19) im Druckbereich bis zu 1 atm klären, daß bei 580 K an der (111)-Fläche die Geschwindigkeit der NH-Bildung ungefähr um den Faktor 10 größer ist als die dissoziative N_2-Adsorption. Die NH-Bildung muß bedeutend aktiviert sein, so bestimmte Takezawa (129) dafür eine Aktivierungsenergie von 12 Kcal/mol. Die dissoziative Stickstoffadsorption ist hingegen an der K-promotierten Oberfläche nicht mehr aktiviert, sondern die "scheinbare" Aktivierungsenergie ist sogar negativ. Dies bedeutet, daß mit zunehmender Temperatur die Geschwindigkeit der dissoziativen Stickstoffadsorption abnimmt. Insgesamt ist sichergestellt, daß die dissoziative Stickstoffadsorption auch an der K-promotierten Oberfläche oberhalb 580 K geschwindigkeitsbestimmend ist.

Die Ergebnisse dieser Arbeit belegen zweifelsfrei, daß präadsorbierte K-Atome den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Synthese - dissoziative Stickstoffadsorption - beschleunigen und gleichzeitig zu einer Nivellierung der Unterschiede zwischen den verschiedenen kristallographischen Flächen des Eisens führen. Wie im Abschnitt 5.3.3 und 5.3.4 ausführlich erläutert wurde, führt der erhebliche Ladungstransfer der präadsorbierten K-Atome zum Eisen zu einer Bindungsfestigung der Fe-N_2-Bindung, diese wiederum bewirkt eine Beschleunigung der dissoziativen Stickstoffadsorption. Auch die Nivellierung der Flächenunterschiede

an der K-promotierten Oberfläche läßt sich so in einfacher Weise erklären. Für eine bestimmte K-Konzentration unterscheiden sich die absoluten Austrittsarbeiten der jeweils promotierten Oberflächen nicht mehr wesentlich voneiander. Als Folge sollte molekularer Stickstoff an allen drei promotierten Oberflächen annähernd gleich stark gebunden werden (siehe Abschnitt 5.3.2).

Da jedoch die Elektronendonatorwirkung von Kalium bedeutend größer ist als die von K_2O, dürften die Verhältnisse unter Synthesebedingungen an den K_2O-promotierten Katalysatoren zwischen denen an der reinen und mit K-vorbelegten Fe-Oberflächen liegen, wie auch z.B. von Ozaki u. a. (33) gefunden und von Páal u.a. (130) in einer Modellstudie näher untersucht wurde.

9. Zusammenfassung

An einer definierten Fe(111)-Oberfläche wurde die Adsorption und Koadsorption von Kalium, Stickstoff und Wasserstoff näher untersucht. Als experimentelle Methoden wurden die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), Auger-Elektronenspektroskopie (AES), Messungen des Kontaktpotentials ($\Delta\phi$) und thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) verwendet.

Zu Beginn wurde die Adsorption von Kalium an der reinen Fe(111)-Fläche durchgeführt: Bei kleiner K-Bedeckung (θ_K=1/9) wurde eine 3x3 Überstruktur beobachtet. Für höhere K-Bedeckungen ließ sich eine Intensitätsschwächung beobachten. Das vorgeschlagene Strukturmodell ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den TDS und $\Delta\phi$-Daten So bleibt bis θ_K=1/9 (im ß-Zustand) die Adsorptionsenergie nahezu konstant. Oberhalb dieser Bedeckung tritt hingegen der α-Zustand auf und die Adsorptionsenergie nimmt erheblich mit wachsender Bedeckung ab. Die Analyse des $\Delta\phi$-Verlaufs zeigte, daß für kleine Bedeckungsgrade das adsorbierte K "quasiionisiert" vorliegt. Mit zunehmender Belegung hingegen erfolgt eine weitgehende Depolarisation der Oberflächendipole, was für die nichtlineare Abnahme der Austrittsarbeit mit wachsender Bedeckung verantwortlich gemacht wird. Parallel hierzu nimmt die Bindungsenergie ab. Anfangsdipolmomente für verschiedene Systeme wurden anhand eines einfachen geometrischen Packungsmodells berechnet.

Die dissoziative Stickstoffadsorption an der reinen Eisen(111)-Fläche verläuft über einen molekular chemisorbierten Zustand mit einer Adsorptionsenergie von 8 Kcal/mol

und kann mit einer Kinetik erster Ordnung beschrieben werden:

$$N_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} N_2(ad) \xrightarrow{k_2} 2N(ad)$$

Die "scheinbare" Aktivierungsenergie der dissoziativen Adsorption beträgt -0.8 Kcal/mol. Der Anfangshaftkoeffizient der dissoziativen Adsorption bei 430 K bestimmte sich zu 4.7×10^{-6}, er nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Der Haftkoeffizient für den molekularen Zustand beträgt 6×10^{-2}. Die kinetischen Parameter k_1, k_{-1} und k_2 betragen 1×10^{5} Torr^{-1} sec^{-1}, 4.8×10^{7} sec^{-1}(bei 430 K) und 3.8×10^{3} sec^{-1}(bei 430 K). Für die Frequenzfaktoren bei 430 K ergibt sich:

$$\nu_{-1}(\nu_d) = 2 \times 10^{11} \text{sec}^{-1}$$

$$\nu_2(\nu_{ad}) = 1.7 \times 10^{7} \text{sec}^{-1}$$

Der außerordentlich geringe Anfangshaftkoeffizient der dissoziativen Adsorption ist auf den sehr kleinen Wert von ν_2 zurückzuführen, was darauf verweist, daß die Wahrscheinlichkeit, die molekulare adsorbierte Spezies in einen aktivierten Zustand überzuführen, sehr klein ist.

Die Unterschiede der "scheinbaren"-Aktivierungsenergien für die verschiedenen Eisenflächen konnten anhand des Lennard-Jones-Potentialverlaufs auf zwei Effekte, die Stärke der Fe-N-Bindung und die Größe der Adsorptionsenergie der molekularen Spezies, zurückgeführt werden.

Vorherige Adsorption von $2x10^{14}$ Kalium-Atome/cm^2 beschleunigt die dissoziative Stickstoffadsorption um den Faktor 8. Gleichzeitig erniedrigt sich die "scheinbare" Aktivierungsenergie bei θ_N=0 auf -2.9 Kcal/mol. Aus TDS-Daten konnte zweifelsfrei belegt werden, daß zwei Desorptionszustände (γ_1, γ_2) an der K-promotierten Oberfläche vorhanden sind und die präadsorbierten K-Atome den Bindungszustand (γ_2) mit höherer Energie verursachen. Dies kann erklärt werden anhand des Bindungs-Modells, wonach die adsorbierten K-Atome durch Ladungstransfer zum Metall Adsorptionsplätze in ihrer Nähe für die molekulare N_2-Adsorption am Fe energetisch begünstigen. Anhand des Potentialdiagramms für die dissoziative N_2-Adsorption konnte gezeigt werden, daß die Absenkung der Tiefe des Potentialminimums der molekular adsorbierten Spezies die Abnahme der "scheinbaren"-Aktivierungsenergie bewirkt, was für die Beschleunigung der dissoziativen Adsorption verantwortlich ist.

Unter der Annahme, daß die dissoziative Adsorption des Stickstoffs an einer K-promotierten Oberfläche über zwei Precursorzustände -den γ_1- und γ_2-Zustand - erfolgt, wurden die entsprechenden kinetischen Gleichungen abgeleitet. Für den Haftkoeffizienten an einer K-promotierten Oberfläche $S_o^K(N)$ gilt die folgende Beziehung:

$$S_o^K(N)/S_o(N) = \theta_{N_2}(\gamma_1) + \theta_{N_2}(\gamma_2) \cdot \exp\left[-\Delta(E_a^* - E_d)/RT\right]$$

Dabei ist $\Delta(E_a^* - E_d)$ die Differenz der scheinbaren Aktivierungsenergie an den beiden Sorten von Plätzen. Anhand dieser Gleichung konnte quantitativ bewiesen werden, daß die Zunahme der molekularen Spezies im γ_2-Zustand mit der K-Konzentration für die Parallelität

zwischen der K-Konzentration und dem Haftkoeffizienten verantwortlich ist.

Die Gegenwart von K bewirkt eine geringe Verkleinerung des Haftkoeffizienten für die Wasserstoffadsorption, während die Sättigungsbelegung hingegen unverändert bleibt. Gleichzeitig kann eine Erhöhung der Adsorptionsenergie des Wasserstoffs um 2 Kcal/mol beobachtet werden.

Aus dem TD-Spektrum wurde geschlossen, daß der molekular adsorbierte Stickstoff sowohl an der reinen als auch an der K-promotierten Oberfläche durch die nachfolgend adsorbierten Wasserstoffatome verdrängt wird.

Anhand der durchgeführten Untersuchungen konnte belegt werden, daß präadsorbierte K-Atome den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der NH_3-Synthese - die dissoziative Stickstoffadsorption - beschleunigen und zu einer Nivellierung der Unterschiede zwischen den verschiedenen kristallographischen Flächen des Eisens führen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß aufgrund der nahezu gleichen absoluten Austrittsarbeit an allen promotierten Eisenoberflächen die molekulare Spezies annähernd gleich stark gebunden wird.

10. Literaturverzeichnis

1) A. Mittasch, "Advances in Catalysis", Vol. II, Academic Press, Inc., New York (1950), P. 81
2) W. G. Frankenburg, "Catalysis", Vol. III, Ed. P. H Emmett, Reinhold Pub. Corporation, New York (1955), P. 171
3) Nielsen, Anders, An Investigation on Promoted Iron Calalysts for Ammonia Synthesis. Jul. Gjellerups Forlag (1968)
4) C. A. Vancini, "Synthesis of Ammonia", Macmillan (1971)
5) G. M. Schwab, "Ammoniak, Bildung und Zerfall", in Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, 8 Auflage, 320 (1936)
6) A. Nielsen, "Review of Ammonia Catalysis "Catal. Rev. 4 (1), (1970), 1
7) P.H.Emmett, in: The physical basis for heterogeneous catalysis, Ed. E. Drauglis, R. I. Jaffee (Plenum Press, New York, 1975) P. 3
8) G. Ertl, M. Grunze, M. Weiss, J. Vac. Sci. Techn. 13 (1976), 314
9) F. Boszo, G. Ertl, M. Grunze, M. Weiss, J. Cat. 49 (1977), 18
10) F. Boszo, G. Ertl, M. Weiss, J. Cat. 50 (1977), 519
11) F. Boszo, G. Ertl, M. Grunze, M. Weiss, Appl. Surf. Sci. 1 (1977), 103
12) M. Grunze, G. Ertl, Proc. 4th Int. Vacuum Cong. (Vienna 1977), P. 1137
13) M. Grunze, F. Bozso, G. Ertl, M. Weiss, Appl. Surf. Sci. 1 (1978), 241
14) M. Weiss, G. Ertl, M. Nitschke, Appl. Surf. Sci. 2 (1979), 614
15) M. Drechsler, Hoinkes, H. Kaarmann, H. Wilsch, G. Ertl, M. Weiss, Appl. Surf. Sci. 3 (1979), 217
16) M. Weiss, Diplomarbeit 1976
17) M. Weiss, Dissertation LMU München (1979)

18) G. Ertl, N. Thiele, Appl. Surf. Sci. 3 (1979), 99
19) M. Huber, Dissertation LMU Müchen (1979)
20) N. Thiele, Dissertation LMU München (1979)
21) G. Ertl, M. Huber, Z. Phys. Chem. "Frankfurt" 119 (1980), 97
22) G. Ertl, Catal. Rev. Sci. Eng. 21 (1980), 201
23) P. H. Emmett, S. Brunauer, J. Amer. Chem. Soc. 59 (1937), 1553.
24) S. Brunauer, P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc. 62 (1940), 1732
25) R. W. G. Wyckoff, E. D. Crittenden, J. Am. Chem. Soc. 47 (1925), 2866
26) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8 Aufl. "Eisen, Teil B", Verlag Chemie, Berlin 1932
27) F. Garbassi, G. Fagherazzi, M. Calcaterra, J. Catal. 26 (1972), 338
28) H. Topsoe, J. A. Oumesic, M. Boudart, J. Catal. 28 (1973), 447
29) A. C. Turnock, H. P. Eugster, J. Petrology 3 (1962), 533
30) R. Krabetz, Peters. Angew. Chem. 77 (1965), 333
31) Y. Morikawa and A. Ozaki, J. Catal. 23 (1971), 97
32) M. M. Ivanov, Kinet. Katal. 9 (1968), 1239
33) A. Ozaki, K. Aika, Y. Morikawa, Proceedings of the 5th International Congress on Catalysis, Palm Beach, 1972, Ed. J. Hightower (North-Holland, Amsterdam, 1973) P. 1251
34) G. Ertl, M. Weiss, S. B. Lee, Chem. Phys. Lett. 30 (1979), 391
35) G. Ertl, D. Küppers, "Low Energy Elecfrons and Surface Chemistry", Verlag Chemie (1973)
36) C. R. Brundle, J. Vac. Sci. Technol. 11 (1974), 212
37) L. J. Davison, L. H. Germer, Phys. Rer. 30 (1927), 705
38) C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", John Wiley & Sons, Inc. (1971)
39) E. Wood, J. Appl. Phys. 35 (1964), 1306

40) R.L. Park, H. H. Madden, Surf. Sci. 11 (1968), 188
41) "Handbook of Auger Electron Spectroscopy", Physical Electronics Industries, Inc. (1976)
42) G. Wedler, "Adsorption", Verlag Chemie (1970)
43) J. Hölzl, F. K. Schulte, "Springer Tracts in Modern Physics" Vol. 85
44) G. Ertl, D. Küppers, Ber. Bunsenges. Phy Chem. 75 (1971), 1017
45) M. W. Roberts, C. S. McKee "Chemistry of the Metal-gas Interface" Clarendon Press, Oxford. 1978
46) L. H. Lee, "Characterization of Metal, Polymer Surface"
47) M. Henzler, in: Topics in Current Physics, Vol. 4 (Ed. H. Ibach), Springer Verlag (1977)
48) P. A. Redhead, Vacuum 12 (1962), 203
49) G. Ehrlich, Adv. Catal. 14 (1963), 255
50) D. Menzel, "Desorption Phenomena" in Topics in Applied Physics, Vol. 4 Ed. R. Gomer (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1975)
51) D. A. King, Surf. Sci. 47 (1975), 384
52) J. L. Falconer, R. J. Madix, J. Catal. 48 (1977), 262
53) O. Heinz, R. T. Reaves, Rev. Sci. Instr. 39 (1968), 1229
54) H. Herz, H. Conrad, J. Küppers, J. Phys. E 12 (1979), 369
55) D. Küppers, H. Herz, G. Ertl, Meßtechnik 78 (1970) 120
56) D. L. Fehrs, R. E. Stickney, Surf. Sci. 8 (1967), 267
57) L. W. Swanson, R. W. Strayer, J. Chem. Phys. 48 (1968), 2421
58) R. L. Gerlach, Rhodin, Surf. Sci. 17 (1969), 32
59) R. L. Gerlach, T. N. Rhodin, Surf. Sci. 19 (1970), 403
60) D. L. Fehrs, R. E. Stickney, Surf. Sci. 24 (1971), 309
61) C. A. Papageorgopoulos, J. M. Chen, Surf. Sci. 39 (1973), 283
62) R. Błaszczyszyn, M. Błaszczyszyn, R. Meclewski, Surf. Sci. 51 (1975), 396
63) G. Brodén, H. P. Bonzel, Sirf. Sci. 84 (1979), 106
64) M. D. Scheer, J. Fine, J. Chem. Phys. 37 (1962), 107; 39 (1963), 1753

65) T. J. Lee, R. E. Stickney, Surf. Sci. 32 (1972), 100
66) D. W. Basett, Surf. Sci. 23 (1970), 240
67) C. J. Todd, T. N. Rhodin, Surf. Sci. 42 (1974), 109
68) M. E. Dry, T. Shingles, L. J. Boshoff, G. J. Oosthuizen, J. Catal. 15 (1969), 190
69) R. B. Anderson, in: Catalysis, Vol 4 Ed. P. H. Emmett, (Rheinhold, New York, 1956), P. 331
70) G. Brodén, G. Gafner, H. P. Bonzel, Surf. Sci. 84 (1979), 295
71) H. J. Krebs, H. P. Bonzel, G. Gafner, Surf. Sci. 88 (1979), 269
72) K. Aika, H. Hori, A. Ozaki, J. Catal. 27 (1972), 424
73) H. V. Thapliyal, E. K. Stofanakos, Surf. Sci. 38 (1973), 231
74) J. Topping, Proc. Roy. Soc. London A 114 (1927), 67
75) L. D. Schmidt, R. Gomer, J. Chem. Phys. 45 (1966), 1605
76) S. Andersson, U. Jostell, Surf. Sci. 46 (1974), 625
77) I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 54 (1932), 2798
J. B. Taylor, I. Langmuir, Phys. Rev. 44 (1933), 423
78) J. A. Becker, Advance in Catalysis VII, (1955), 135
79) M. Kaminsky, Atomic and Ionic Impact Pheonomena on Metal Surfaces, P. 40, (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 1965)
80) J. L. Desplat, C. A. Papageorgopoulos, Surf. Sci. 92 (1980), 97
81) J. W. Gadzuk, "Theory of metallic adsorption on real metal surface" in the Structure and Chemistry of Solid Surface, Ed. G. A. Somorjai (Wiley, New York 1969), P. 43
82) J. K. Hartman, "Am Approach to Chemisorption within the Anderson Model". Thesis Cornell University (1970) in Reference (12)
83) R. W. Gurney, Phys. Rev. 47 (1935), 479
84) J. P. Muscat, D. M. Newns, Solid State Comm. 11 (1972), 737

85) J. P. Muscat, D. M. Newns, J. Phys. C 7 (1974), 2630
86) J. P. Muscat, D. M. Newns, Surf. Sci. 74 (1978), 355
87) K. F. Wojciechowski, Surf. Sci. 55 (1976), 246
88) M. Blaszczyszyn, Surf. Sci. 59 (1976), 533
89) N. D. Lang, Phys. Rev. B 4 (1971), 4234
90) K. Ueda, R. Shimizu, Japan J. Appl. Phys. 11 (1972), 916
91) Th. G. J. Van Oirschot, M. Van der Brimk, W. H. M. Sachtler, Surf. Sci. 29 (1972), 189
92) Ju. I. Malov, M. D. Schebzukhov, V. B. Lazarev, Surf. Sci. 44 (1974), 21
93) T. B. Grimley, Proc. Phys. Soc. (London) 92 (1967), 776
94) A. G. Fedorus, A. G. Nauvomets, Surf. Sci. 21 (1970), 426
95) V. K. Medvedev, A. I. Yokivchuk, Fiz. Tverd. Tela 16 (1974), 981
96) V. Ponec, Z. Knor, J. Catal. 10 (1968), 73
97) L. D. Schmidt, R. Gomer, J. Chem. Phys. 42 (1965), 3573
98) J. M. Chen, C. A. Papageorgopoulos, Surf. Sci. 26 (1971), 499
99) C. A. Papageorgopoulos, J. M. Chen, Surf. Sci. 39 (1975), 313
100) C. A. Papageorgopoulos, J. M. Chen, Surf. Sci. 52 (1975), 40, 53
101) C. A. Papageorgopoulos, J. L. Desplat, Surf. Sci. 92 (1980), 119
102) G. Pirug, G. Broden, H. P. Bonzel, Surf. Sci. 94 (1980), 323
103) M. Oh-kita, K. Urabe, A. Ozaki, J. Catal. 52 (1978), 432
104) M. Oh-kita, K. Aika, K. Urabe, A. Ozaki, J. Catal. 44 (1976) 460
105) A. Ohya, K. Urabe, K. Aika, A. Ozaki, J. Catal. 58 (1979), 313

106) L. R. Clavenna, L. D. Schmidt, Surf. Sci. 22 (1970), 365
107) D. A. King, M. G. Wells, Proc. R. Soc. Lond. A 339 (1974), 245
108) J. C. Tracy, P. W. Palmberg, Surf. Sci. 14 (1969), 274
109) G. Wedler, D. Borgmann, K. P. Geuss, Surf. Sci. 47 (1975), 592
110) O. Beeck, W. A. Cole, A. Wheeler, Discussions Faraday Soc. 52 (1956), 865
111) A. W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces, 2nd Ed. 1967, P. 568 Interscience Publishers
112) J. H. de Boer, The dynamical character of adsorption, Oxford press 1968
113) K. Kishi, M. W. Roberts, Surf. Sci. 62, (1977), 252
114) L. R. Clavenna, L. D. Schmidt, Surf. Sci. 22 (1970), 356
115) M. Golze, Diplomarbeit Freie Universität Berlin 1980
116) J. C. Fuggle, D. Menzel, Surf. Sci. 79 (1979), 1
117) P. S. Bagus, C. R. Brundle, K. Hermann, D. Menzel J. Elec. Spec. and Phenomena 20 (1980), 253
118) W. Ho, R. F. Willis, E. W. Plummer Surf. Sci. 95 (1980), 171
119) G. Doyen, G. Ertl, Surf. Sci. 69 (1977), 157
120) G. Blyholder, J. Phys. Chem. 68 (1964), 2772
121) G. Doyen, Persönliche Mitteilung
122) G. Ertl, "Energetics of Chemisorption on Metals" in "The Nature of the Surface Chemical Bond" Ed. T. N. Rhodin, G. Ertl (North-Holland Pub. Co. Amsterdam, New York, Oxford), P. 313
123) P. M. Gundry, J. Haber, F. C., Tompkins, J. Catal. 1 (1962) 363
124) M. Weiss, G. Ertl, F. Nitschke, Appl. Surf. Sci. 2 (1979) 614
125) K. Tamaru, Trans. Faraday Soc. 59 (1963), 979
126) S. R. Logan, J. Philp, J. Catal. 11 (1968), 1

127) A. Ozaki, H. Taylor, M. Boudart, Proc. Roy. Soc. (London) A 258 (1960), 47
128) G. Wedler, D. Borgmann, J. Catal. 44 (1976), 139
129) N. Takezawa, J. Catal. 24 (1972), 417
130) Z. Páal, G. Ertl, S.B. Lee, In Vorbereitung

Lebenslauf

4. Juni	1944	geboren in Cheju/Korea als Sohn des Unternehmers Chang-Jong Lee und seiner Ehefrau Doo-Sun Lee, geborene Park
April März	1950- 1956	Volksschule in Cheju
April März	1956- 1959	O-Hyun Mittelschule in Cheju
April Februar	1959- 1962	O-Hyun Oberschule in Cheju
März	1965	Immatrikulation an der Sung Kyun Kwan Universität (Seoul) für das Fach Chemie
Oktober Oktober	1968- 1971	Wehrdienst
Februar	1973	Bachelor of Science (Vordiplom)
Februar	1975	Master of Science (Diplom)
November	1976	Immatrikulation an der Ludwig-Maximilians-Universität München für das Fach Chemie
März	1978	Anerkennungsprüfung der Abschlußprüfung in Korea
März	1978	Beginn der Arbeit zu einer Dissertation unter Leitung von Prof. Dr. G. Ertl am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München